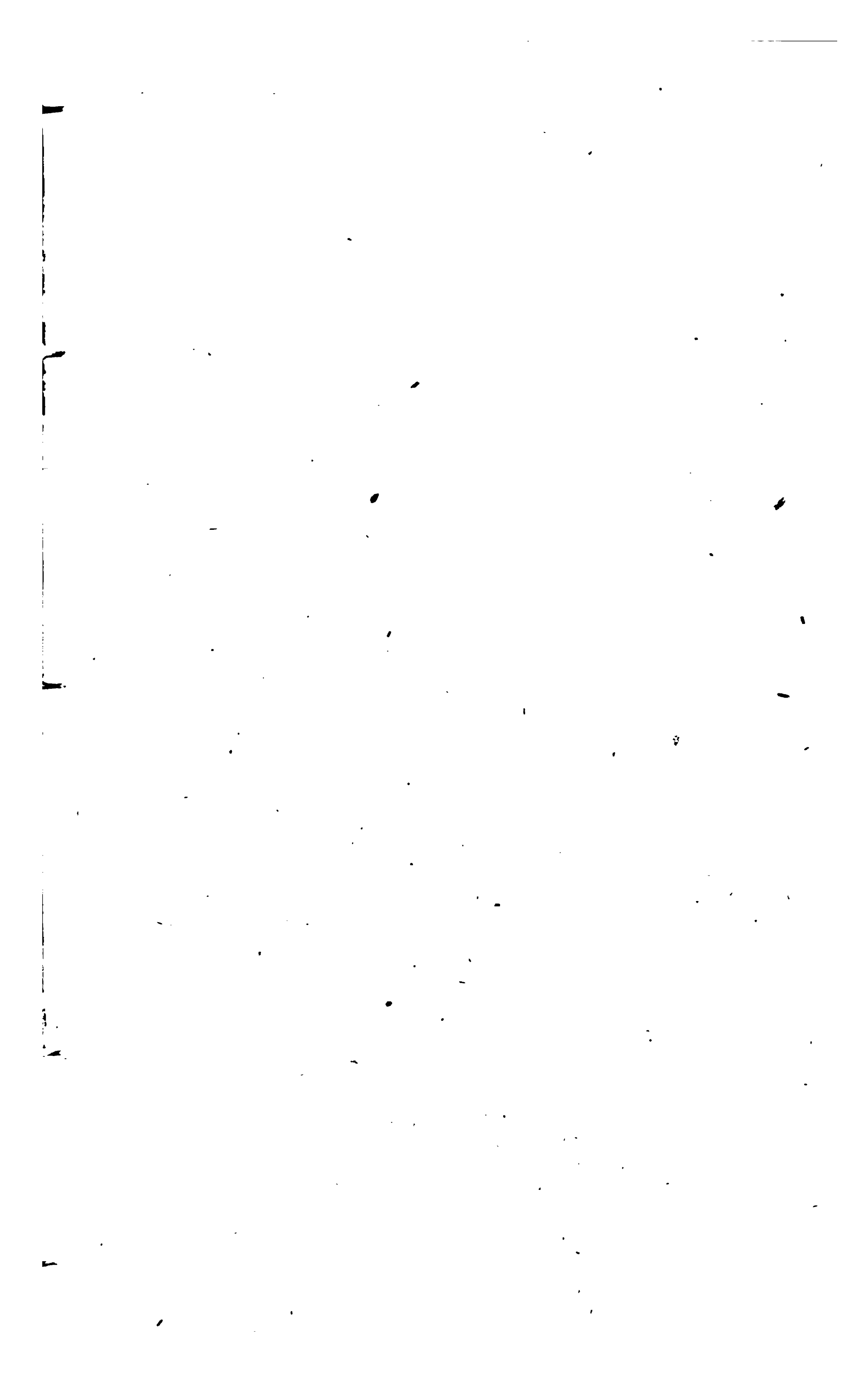


LIBRARY



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LIII.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXXIX.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1845.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LIII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1845.

Inhaltsanzeige des LIII. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LIII. Bandes erstes Heft.

Metamorphosen des Indigo's.

Erzeugung organischer Basen, welche Chlor und Brom enthalten *);

von Dr. *August Wilhelm Hofmann*,

Assistent am chemischen Laboratorium in Giefsen.

Eine Abhandlung, welcher von der *Société de Pharmacie de Paris* die goldene Medaille zuerkannt wurde **).

Die Metamorphosen, welche der Indigo in Berührung mit anderen Körpern erleidet, haben schon seit einer Reihe von Jahren in hohem Grade die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. Man kann sagen, dafs dieses Gebiet mit Vorliebe

*) Ich habe das Vergnügen gehabt, die grofse Sorgfalt und Genauigkeit anzuerkennen, welche der Verfasser auf die Ermittelung der von ihm beobachteten Erscheinungen verwendet hat; er scheint mir durch diese Arbeit den definitiven Beweis geführt zu haben, dafs der chemische Charakter einer Verbindung keineswegs, wie diefs die elektrochemische Theorie voraussetzt, von der Natur der darin enthaltenen Elemente, sondern lediglich von ihrer Lagerungsweise bedingt ist. *J. L.*

**) Journ. de Pharm. et de Chim. 3e sér. T. VII p. 91.

bebaut worden ist; und wenn man die reichen Ernten übersieht, welche eine grofse Anzahl ausgezeichneter Chemiker auf diesem Felde gewonnen hat, so scheint eine Nachlese auf den ersten Blick nicht viel zu versprechen. Allein es ist eine Eigenthümlichkeit aller in raschem Fortschritt begriffenen Wissenschaften, dafs eine jede Entdeckung zur Quelle wird einer Menge von neuen Entdeckungen, dafs sich an die Beantwortung einer jeden Frage eine Menge neuer Fragen anreiht, welche gelöst werden müssen. So hat denn auch ein weiteres Verfolgen der Zersetzungsproducte des Indigos, welche von Laurent und Erdmann bereits so gründlich und nach so vielen Richtungen hin studirt worden sind, zu Resultaten geführt, welche mir der Beachtung nicht unwerth erscheinen. Ehe ich indessen zur Beschreibung dieser Resultate übergehe, scheint es mir zweckmäfsig, einige Worte vorauszuschicken, um den Gesichtspunkt festzustellen, von welchem aus die Versuche unternommen wurden.

Unter den Theorien, welche in den letzten Jahren das Interesse der Chemiker lebhaft in Anspruch genommen haben, gebührt der Substitutionstheorie eine der ersten Stellen.

Es kann meine Absicht nicht seyn, die mannichfaltigen Phasen dieser Discussion, die gröfsten Theils in Frankreich geführt wurde, im Einzelnen zu beleuchten, oder die Masse von Folgerungen näher zu erörtern, welche sich an eine in ihrem Ursprung aufserordentlich einfache Frage geknüpft hat; die Aufgabe, welche der vorliegenden Arbeit zu Grunde liegt, war nur die allgemeinere experimentale Begründung eines einzelnen Substitutionstheorems.

Fassen wir den Ursprung der Substitutionstheorie näher in's Auge, so ergiebt sich, dafs sie sich aus dem Bestreben herlei-

tet, durch gewisse aus der Erfahrung hergenommene Regeln im voraus die Veränderungen zu bestimmen, welche ein Körper durch die Einwirkung des Chlors, des Broms, des Sauerstoffs u. s. w. erleidet. Im Verlaufe derartiger Untersuchungen gewahrte man indessen bald, dafs zu dieser Vorausbestimmung eine genaue Kenntnifs der Constitution des ursprünglichen Körpers vor allen Dingen erforderlich sey, und von diesem Augenblicke an mufste diese wichtige Frage mit in den Kreis der Discussion hineingezogen werden. Diese Discussion ist noch nicht beendigt, noch sind wir nicht im Stande, ein Urtheil über ihr Endergebnifs zu fällen, so viel aber ist gewifs, sie hat Veranlassung zu einer grofsen Anzahl vortrefflicher Untersuchungen gegeben, aus welchen der Wissenschaft ein wahrer Gewinn zugewachsen ist.

Schon vor acht Jahren war Laurent durch eine Reihe von Versuchen auf eine eigenthümliche Vorstellungsweise über die Einwirkung des Chlors auf organische Körper geführt worden. Unter anderen Ansichten, welche nicht hierher gehören, sprach derselbe schon damals folgenden Grundsatz aus:

Vielen organischen Verbindungen wird durch die Einwirkung des Chlors eine gewisse Anzahl von Wasserstoffaequivalenten in der Form von Chlorwasserstoffsäure entzogen; an die Stelle des eliminirten Wasserstoffs tritt eine gleiche Anzahl von Chloraequivalenten in der Weise, dafs der chemische Charakter und die Fundamentaleigenschaften der ursprünglichen Verbindung nur unmerklich (pas sensiblement) geändert werden. Die Chlormoleküle füllen also den durch das Austreten der Wasserstoffmoleküle leer gewordenen Platz aus, sie spielen in der neuen Verbindung die Rolle, welche in der ursprünglichen den Wasserstoffmolekülen zugetheilt war.

Die Ideen Laurent's, welche im Widerspruche mit der elektrochemischen Theorie und allen damals eingebürgerten Ansichten standen, fanden, wie zu erwarten war, zur Zeit ihres

Erscheinens nur geringen Anklang bei den Chemikern. Man machte seinen Ansichten den Vorwurf, dafs sie auf eine zu geringe Anzahl von Thatsachen sich stützten, man griff sogar diese Thatsachen selbst an, und es bedurfte der ganzen Gewandtheit, der unerschütterlichen Ausdauer ihres Gründers, um sie gegen die Angriffe seiner gewaltigen Gegner zu vertheidigen. Laurent wiederholte einen Theil seiner früheren Arbeiten und fügte durch weitere Untersuchungen den bereits gebotenen neue Beweismittel hinzu. Seit jener Zeit sind eine Menge von Thatsachen beobachtet, von Körpern aufgefunden worden, welche die These Laurent's auf eine unzweideutige Weise unterstützen. Die Entdeckung der Chloressigsäure von Dumas, die Untersuchungen von Regnault über die Einwirkung des Chlors auf die Flüssigkeit der holländischen Chemiker, von Malaguti über die Einwirkung desselben auf die zusammengesetzten Aether, die ausgedehnten Arbeiten Laurent's über die Naphtalinreihe, über die Phenylreihe, die Forschungen desselben Chemikers und Erdmann's über den Indigo, haben eine solche Masse von Fällen geliefert, in welchen jede andere Annahme unzuläfsig ist, dafs es fast unnöthig erscheinen dürfte, durch neue Untersuchungen noch weitere Stützen für die ausgesprochene Ansicht aufzusuchen.

Betrachten wir indessen die Körper, in denen man bis jetzt den Wasserstoff in der angedeuteten Weise durch Chlor ersetzt hat, etwas genauer, so finden wir, dafs alle entweder *indifferente*

---

*) Unter *organischen Basen* verstehe ich hier mit Liebig im engeren Sinne des Worts diejenige Klasse von zusammengesetzten, stickstoffhaltigen Körpern, welche alle Eigenschaften der basischen Metalloxyde besitzen. Die Oxyde des Aethyls und Methyls können hier nicht gerechnet werden, da ihren Verbindungen der allgemeinste Charakter der Salze abgeht, die Vertretbarkeit ihrer Säure nämlich durch eine andere Säure, ihrer Basis durch eine andere Basis.

Körper sind, oder *Säuren*, oder *die Verbindungen derselben mit den Aethern.* Bis jetzt ist das Substitutionsgesetz in einer grofsen und wichtigen Klasse von Verbindungen unrepräsentirt geblieben. *Es is mir keine organische Basis bekannt, in welcher der Wasserstoff in dem oben angegebenen Sinn durch Chlor ersetzt worden wäre,* und doch durfte es als ein Argument von besonderem Gewichte angesehen werden, wenn es gelang, das Chlor, dieses elektronegative Element, in eine Verbindung von elektropositiven Eigenschaften einzuführen, ohne dafs sich hierdurch der chemische Charakter der Verbindung änderte.

Betrachtungen, wie sie im Vorstehenden enthalten sind, bestimmten mich, die im Folgenden beschriebenen Versuche anzustellen.

Die Wirkung der chemischen Agentien im Allgemeinen auf die organischen Basen ist bis jetzt nur wenig studirt worden; was die Einwirkung des Chlors im Besonderen anlangt, so verdanken wir die einzigen bestimmteren Angaben über diesen Gegenstand den Arbeiten Pelletiers **). Derselbe hat das Verhalten des *Chlors* gegen *Strychnin* untersucht und bei dieser Gelegenheit auch einige Angaben über die Einwirkung desselben auf *Chinin*, *Cinchonin*, *Brucin*, *Morphin* und *Narcotin* mitgetheilt. Aus seinen Versuchen erhellt auf eine unzweideutige Weise, dafs das Chlor diesen Basen Wasserstoff in der Form von Chlorwasserstoffsäure entzieht. Es entstehen neutrale Verbindungen, welche wenig löslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol sind. Das aus dem Strychnin entstehende Product kry-

---

*) Journ. de Pharm. Avr. 1838 u. Lieb. Annal. Bd. XXIX S. 48.

stallisirt und die Analyse zeigte, dafs es Chlor enthält. Von den übrigen genannten Basen liefern nur das Chinin und Cinchonin einigermafsen krystallinische Producte. Die physikalischen Eigenschaften aller dieser Materien jedoch machten die Analyse in hohem Grade schwierig, so dafs wir über die Beziehung derselben zu den ursprünglichen Verbindungen bis jetzt im Dunkeln geblieben sind.

Neuerdings haben Brandes und Leber *) einige Versuche über die Einwirkung des Chlors anf Chinin angestellt und drei Producte, das *Dalleiochin*, das *Rusiochin* und *Melanochin* beschrieben, welche sämmtlich Stickstoff, aber *kein Chlor* enthalten. Die Eigenschaften dieser Körper sind indessen wenig prononcirt; die mitgetheilten Analysen tragen nicht den Stempel der Genauigkeit, so dafs aus dieser Untersuchung für die Wissenschaft wenig gewonnen worden ist. Dasselbe gilt von Versuchen, welche André **) über denselben Gegenstand mitgetheilt hat.

Alle diese Angaben beziehen sich auf feste krystallisirende Basen. Was die flüssigen anlangt, so wissen wir vom *Nicotin* und *Coniin* weiter nichts, als dafs sie durch die Einwirkung des Chlors zersetzt werden. Ueber die Producte dieser Zersetzungen sind bis jetzt keine Versuche angestellt worden.

Dagegen liegen einige Angaben über die Stoffe vor, welche Chlor und Brom aus *Anilin* erzeugen, jener künstlichen Basis, welcher man in der neuesten Zeit auf so verschiedenen Wegen begegnet ist. Diese Producte krystallisiren, allein sie tragen nicht mehr den Charakter basischer Verbindungen.

---

*) Archiv der Pharm. Bd. XVI S. 259 u. Lieb. Annal. Bd. XXXII S. 270.

**) Annal. de chim. et de phys. 2 sér. T. LXXI p. 195 u. Lieb. Annal. Bd. XXXII S. 273.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Anilin, habe ich selbst einige Beobachtungen mitgetheilt. Bei Gelegenheit einer Untersuchung der organischen Basen des Steinkohlentheeröls stellte ich einige Versuche über diesen Gegenstand an *). Ich war damals nicht im Stande, ein chlorhaltiges basisches Zersetzungsproduct des Anilins zu erhalten; neben einer neutralen Verbindung, die ich nicht in hinreichender Menge erhielt, um sie analysiren zu können, bildete sich als Hauptproduct stets *Chlorindoptensäure* (*Chlorophenissäure* Laurent's), deren Beziehung zum Anilin aus folgender Gleichung ersichtbar ist:

$$\underbrace{C_{12}H_5, NH_2}_{\text{Anilin, Phenamid.}} + 6\,Cl + 2\,HO = \underbrace{C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}O, HO}_{\text{Chlorophenissäure.}} + NH_4 + 3\,ClH$$

Die Einwirkung des Broms auf Anilin, welche Fritzsche **) untersucht hat, ist bei weitem weniger energisch; es erfolgt eine einfache Substitution des Broms an die Stelle des Wasserstoffes, indem sich die Verbindung bildet, welche Fritzsche *Bromaniloid* genannt hat.

$$\underbrace{C_{12}H_5, NH_2}_{\text{Anilin.}} + 6\,Br = \underbrace{C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Br_3\end{matrix}\right\}, NH_2}_{\text{Bromaniloid.}} + 3\,BrH$$

Allein auch diese Verbindung ist nicht mehr basisch, sondern neutral; durch den Eintritt des elektronegativen Elementes sind die positiven Eigenschaften des Anilins ausgeglichen worden.

In beiden Fällen ist die Einwirkung des Chlors oder Broms offenbar zu weit gegangen, als dafs das entstehende Product den Charakter des Anilins noch hätte beibehalten können; es war also

---

*) Lieb. Annal. Bd. XLVII S. 68.

**) Bullet. scient. de St. Pétersb. 1843 T. I p. 30 u. Lieb. Annal. Bd XLIV S. 291.

zu versuchen, auf irgend eine Weise die Einwirkung der genannten Agentien zu mäfsigen, um Verbindungen hervorzubringen, in denen nur 1 Aeq. oder 2 Aeq. Wasserstoff substituirt wären. In diesen Verbindungen konnten sich möglicher Weise die basischen Eigenschaften des Anilins noch vorfinden.

Die leichte Krystallisirbarkeit, welche die abgeleiteten Glieder der Phenylfamilie, namentlich die gechlorten Phenylsäuren, sowie das Bromaniloid auszeichnet, machten es nicht unwahrscheinlich, dafs die gesuchten Verbindungen ebenfalls krystallisiren würden, wodurch die Untersuchung wesentlich erleichtert werden mufste. Ich beschlofs daher meine Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Einwirkung des Chlors auf Anilin.

Ich begann mit einer sorgfältigen Wiederholung der Versuche, welche ich schon früher angestellt hatte. Es ergaben sich aber durchaus dieselben Resultate, wie früher.

Da sich durch die Einwirkung des Chlors auf Anilin ohnehin sogleich Salzsäure bildet, so wählte ich eine Auflösung der Base in Chlorwasserstoffsäure, durch welche ich langsam Chlor strömen liefs. Die Auflösung wird nach wenigen Augenblicken violettroth, trübt sich und scheidet eine braune, harzähnliche Masse aus, welche zu Boden sinkt.

Unterwirft man die ganze Flüssigkeit der Destillation, so legen sich in dem Halse der Retorte weifse Spiefse an, welche aus einem Gemenge von zwei verschiedenen Körpern bestehen. Durch Destillation mit Kali lassen sich beide leicht trennen. Es geht eine indifferente krystallinische Substanz über, auf welche ich sogleich weiter unten zurückkommen werde, während in der Retorte chlorophenissaures Kali zurückbleibt. Auch die harzige Masse für sich destillirt, liefert noch eine grofse Menge Chlorophenissäure.

So sehr ich auch meine Versuche modificiren mochte, indem ich mehr oder weniger verdünnte Lösungen anwandte und dem Chlorstrome Chlorwasser substituirte, unter keinen Umständen konnte ich andere Erscheinungen wahrnehmen. Ich überzeugte mich bald, dafs ich auf diesem directen Wege nicht zu dem gewünschten Ziele gelangen würde.

Ich mufste daher meine Zuflucht zu einem indirecten Verfahren nehmen.

Das Anilin, welches ursprünglich von Unverdorben *) unter den Destillationsproducten des *Indigos* aufgefunden wurde, ist bekanntlich später von Fritzsche **) durch Destillation der *Anthranilsäure* und von Zinin ***) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf *Nitrobenzid* dargestellt worden.

Die Idee lag nicht ferne, die Einwirkung des Chlors auf diese Stoffe zu versuchen. Gelang es in der That, auf diesem Wege aus der Anthranilsäure

$$C_{14}\ H_7\ N\ O_4$$

durch Substitution von Chlor eine Verbindung

$$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_{(7-n)} \\ Cl_n \end{matrix} \right\} N\ O_4$$

(wo n = 1 oder 2) hervorzubringen, eine Verbindung, in welcher sich die Eigenschaften der Anthranilsäure erhalten hatten, so war es in hohem Grade wahrscheinlich, dafs durch Destillation dieser Verbindung die gesuchte chlorhaltige Basis entstehen würde.

Ein gleiches Resultat war zu hoffen, wenn sich Nitrobenzid

$$C_{12}\ H_5\ N\ O_4$$

---

*) Poggend. Ann. Bd. VIII. S. 379.

**) Bullet. scient. de St. Pétersb. T. VII. No. 12. u. T. VIII. und Lieb. Ann. Bd. XXXVI. S. 84.

***) Bullet. scient. de St. Pétersb. T. X. No. 18. und Lieb. Ann. Bd. XLIV. S. 283.

durch Behandlung mit Chlor in einen Körper

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_{(5-n)} \\ Cl_n \end{matrix} \right\} N\, O_4$$

überführen liefs. Dieser Körper brauchte nur mit Schwefelwasserstoff behandelt zu werden, um die gewünschte Verbindung hervorzubringen.

Während ich indessen noch mit den Vorbereitungen zu diesen Versuchen, mit der Darstellung der Anthranilsäure u. s. w. beschäftigt war, bot sich mir noch ein anderer Ausweg dar, welcher die Richtung meiner Versuche vollständig ändernd, mich schnell dem vorgesteckten Ziele zuführte.

Es ist bekannt, dafs man nicht nöthig hat, zur Darstellung des Anilins sich zuerst reine Anthranilsäure zu bereiten. Man erhält die Base direct durch Destillation von Indigo mit Kalihydrat in Folge eines wahren Oxydationsprocesses, der in seinem Endresultate sich darstellen läfst durch eine Gleichung von der folgenden Gestalt:

$$\underbrace{C_{16}\ H_5\ N\ O_2}_{\text{Indigo.}} = \underbrace{C_{12}\ H_7\ N}_{\text{Anilin.}} + 4\ CO_2 + 2\ H$$

Betrachten wir jetzt einen Augenblick die Producte, welche durch andere Oxydationsmittel aus dem Indigo entstehen.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure bildet sich als erstes Oxydationsproduct ein Körper, welcher von Laurent und fast gleichzeitig von Erdmann entdeckt und *Isatin* genannt worden ist. Diese Verbindung enthält die Elemente des Indigos + 2 Aeq. Sauerstoff.

$$\underbrace{C_{16}\ H_5 N O_2}_{\text{Indigo.}} + 2\ O = \underbrace{C_{16}\ H_5\ N\ O_4}_{\text{Isatin.}}$$

Da, wie bereits bemerkt wurde, das Anilin aus dem Indigo ebenfalls in Folge eines Oxydationsprocesses gebildet wird, so war es in hohem Grade wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewifs, dafs auch das *Isatin* beim Schmelzen mit Kalihydrat Anilin

liefern würde. Diese Frage war durch das Experiment zu entscheiden.

Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf Isatin.

Uebergiefst man Isatin *) (in einer tubulirten Retorte) mit kaustischem Kali, so färbt es sich dunkelroth, beinahe schwarz; diese Farbe gehört nach Laurent einer sehr ephemeren Verbindung von Isatin mit Kali an. Erwärmt man die Kalilauge, so lösen sich die dunkelrothen Krystalle mit derselben Farbe auf; sobald aber die Flüssigkeit in's Sieden geräth, so färbt sie sich orangegelb und enthält nunmehr *isatinsaures Kali.* Im Anfange der Destillation geht reines Wasser über, bei einem ge-

---

*) Alles in den folgenden Versuchen angewandte Isatin war nach der Methode Laurent's durch Behandlung käufligen Indigos mit gewöhnlicher Salpetersäure dargestellt. Diese Methode liefert eine sehr reichliche Ausbeute; nur darf man nicht zu viel Salpetersäure zusetzen, weil man sonst die von Buff entdeckte Indigosäure *(Anilsäure, Nitrosalicylsäure)* erhält, welche man sogleich an der gelben Farbe der gebildeten Krystalle und an der blutrothen Reaction, die *sie mit* Eisenchlorid hervorbringt, erkennt. Auch hat man darauf zu sehen, dafs man den Indigo nicht mit zu viel Wasser anrührt; die siedende Mischung mufs nach jedem Zusatze von Salpetersäure aufbraufsen, was man abwarten mufs. Erfolgt dieses Aufbraufsen nicht, und man setzt unter fortwährendem Sieden nach und nach eine gröfsere Menge Salpetersäure zu, so erfolgt bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit plötzlich eine höchst gewaltsame Reaction, die Masse steigt selbst in den gröfsten Gefäfsen unvermeidlich über und der gerettete Rest enthält gewöhnlich nur noch Indigosäure. Die Reinigung des Isatins gelingt leicht auf folgende Weise: Man löst das rohe Product, welches noch eine grofse Masse harzartiger Materien enthält, in Kalilauge und versetzt die Lösung vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure, so lange noch ein schwarzer oder brauner Niederschlag entsteht. Hat eine abfiltrirte Probe eine rein gelbe Farbe angenommen und ist der Niederschlag, welcher durch weiteren Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gefällt wird, rein hochroth, so filtrirt man die ganze Flüssigkeit von dem Harze ab und schlägt sie mit Chlorwasserstoffsäure vollständig nieder. Das auf diese Weise erhaltene Isatin ist nach kurzem Waschen mit Wasser chemisch rein.

wissen Concentrationsgrade der Flüssigkeit aber, den man durch Einwerfen von Stücken festen Kalihydrats beschleunigen kann, erfolgt plötzlich eine Reaction und es destillirt mit dem Wasser in farblosen Oeltropfen ein Körper über, welcher alle Eigenschaften des reinen Anilins besitzt; während der Operation, besonders gegen das Ende derselben, entwickelt sich freies Wasserstoffgas; in der Retorte bleibt kohlensaures Kali zurück. Die beschriebene Zersetzung veranschaulicht sich durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_{16}\,H_5\,N\,O_4}_{\text{Isatin.}} + 4\,(KO,\,HO) = \underbrace{C_{12}\,H_7\,N}_{\text{Anilin.}} + 4\,(CO_2,KO) + 2H$$

Nach diesem Versuche unterlag die Darstellung der gesuchten Verbindungen keiner Schwierigkeit mehr, *sie mufsten erhalten werden durch die Einwirkung alkalischer Basen auf Chlorisatin und Bromisatin.*

In wie weit sich dieser Schlufs, welcher sich auf die vollkommene Analogie des *Isatins*, *Chlorisatins*, und *Bromisatins* stützt, eine Analogie, welche sich bis jetzt noch in keiner Richtung verläugnet hat, bestätigte, sollen die Versuche darthun, die ich im Folgenden mittheilen will.

Einwirkung des schmelzenden Kalihydrates auf Chlorisatin.

Unterwirft man ein Gemenge von *Chlorisatin* *) mit Kali-

*) Zur Darstellung gröfserer Mengen von Chlorisatin habe ich mich stets des Isatins bedient. Abgesehen davon, dafs man bei directer Behandlung von Indigo mit Chlor ein Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin erhält, welches sich nur schwierig trennen läfst, so ist die Darstellung aus Isatin auch bei weitem expeditiver. Zu bemerken ist, dafs man den Uebergang des Isatins in Chlorisatin aufserordentlich beschleunigen kann, wenn man das Isatin in siedendem Wasser vertheilt und durch *die siedend erhaltene, den directen Sonnenstrahlen* ausgesetzte Flüssigkeit Chlorgas leitet. Die Umwandlung erkennt man sogleich, wenn die Krystalle eine rein orangegelbe Farbe ange-

lauge und festem Kalihydrat der Destillation, so beobachtet man genau dieselben Erscheinungen, welche ich oben bei der gleichen Behandlung des Isatins angegeben habe. Der einzige Unterschied, den man wahrnimmt, besteht darin, dafs die ölartige Flüssigkeit, welche mit dem Wasser überdestillirt, in dem Halse der Retorte, oder wenn derselbe zu heifs wird, in der abgekühlten Vorlage zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarrt. Wird die Destillation vorsichtig geleitet, so dafs nichts überspritzen kann, so reagirt die Flüssigkeit, welche sich in der Vorlage sammelt, *nicht alkalisch*, so lange sich noch eine hinreichende Menge Wasser in der Retorte befindet. Ist aber der Retorteninhalt beinahe trocken geworden, so beginnt neben Wasserstoff eine reichliche Menge von Ammoniak sich zu entwickeln, der obere Theil des Destillirapparats beschlägt sich mit einer blauen Materie, die bisweilen mit den Wasserdämpfen bis in die Vorlage gerissen wird und gleichzeitig beobachtet man, dafs die überdestillirenden Oeltropfen, welche Anfangs farblos waren, braun werden und nicht mehr erstarren. In diesem Zeitpunkte unterbricht man die Destillation.

Die krystallinische Materie, welche sich in der Vorlage gesammelt hat, läfst sich mit der gröfsten Leichtigkeit reinigen. Man wirft sie auf ein Filter und wascht sie so lange mit destillirtem Wasser, bis alles Ammoniak entfernt ist. Durch Auflösen in siedendem Alkohol erhält man sie vollkommen rein; beim Erkalten der Lösung schiefst sie in regelmäfsigen Octaëdern an.

Aus der weiter unten mitzutheilenden Analyse erhellt, dafs diese Verbindung Anilin, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten ist. In der That finden sich in dieser Verbindung alle Eigenschaften des Anilins, sein ganzer chemi-

---

nommen haben. Es bildet sich hierbei, wie schon Erdmann (Erdm. Journ. f. prakt. Chemie Bd. XXII. S. 272.) nachgewiesen hat, keine Spur von Bichlorisatin, was sich bei meinen Versuchen bestätigte.

scher Charakter wieder. Sie ist eine Basis wie das Anilin. Man kann sie daher mit dem Namen Einfach Chloranilin bezeichnen. Bedient man sich der sehr empfehlenswerthen Nomenclatur Laurents, welcher dem Anilin den Namen *Amaphenase (Phenamid)* beigelegt hat; so muſs die neue chlorhaltige Basis die Bezeichnung *Amachlophenese* erhalten.

A. Einfach Chloranilin (Amachlophenese).

a. Zusammensetzung.

Ich verbrannte die auf die angegebene Weise dargestellte und gereinigte Materie im lufttrockenen Zustande. Wegen des bereits erwähnten Chlorgehaltes wurde zu allen Verbrennungen chromsaures Bleioxyd angewendet.

I.	0,4495	Grm.	Substanz gaben
	0,9210	„	Kohlensäure und
	0,1980	„	Wasser.
II.	0,3220	Grm.	Substanz gaben
	0,6670	„	Kohlensäure und
	0,1495	„	Wasser.

III. 0,283 Grm. Substanz wurde auf's Innigste mit Kalkpulver gemengt, in eine Verbrennungsröhre gefüllt und eine lange Schichte kleiner Kalkstücke vorgelegt*). Nach dem Glühen in Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, wurden 0,315 Grm. Chlorsilber erhalten.

VI. Der Stickstoff wurde seiner ganzen Masse nach in einer Atmosphäre von Kohlensäure bestimmt.

*) Diese Vorsicht ist nöthig, weil sich die Substanz nur sehr schwierig zerlegt. Bei einem vorhergehenden Versuche war eine kleine Menge unzersetzt überdestillirt, weſshalb der Chlorgehalt zu gering ausfiel. 0,3925 Grm. Substanz gaben nämlich 0,400 Chlorsilber = 25,14pC. Chlor.

0,597 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt, bei 334''' Bar. und 11° C. Therm. 58 C. C. Stickgas.

Diese Zahlen entsprechen folgenden Procenten :

	I.		II.		III.		IV.
Kohle *)	55,88	—	56,49	—	—	—	—
Wasserstoff	4,89	—	5,15	—	—	—	—
Chlor	—	—	—	—	27,45	—	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	11,38

Diese Procente lassen sich in die Formel :

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} N$$

übersetzen, wie sich aus folgender Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt.

		Theorie.				Mittel der Versuche
12 Aeq.	Kohle	900,00	—	56,43	—	56,18
6 „	Wasserstoff	75,00	—	4,70	—	5,02
1 „	Chlor	442,65	—	27,75	—	27,45
1 „	Stickstoff	177,04	—	11,10	—	11,38
1 „	Chloranilin	1594,69	—	100,00	—	99,95

Um diese Formel zu controliren, stellte ich die Doppelverbindung der Base mit Platinchlorid dar. Diese Verbindung war schön krystallisirt und an der Luft getrocknet worden.

0,5095 Grm. Basis hinterliefsen nach der Verbrennung 0,1495 Grm. = 29,34 pC. Platin.

Abgeleitetes Atomgewicht = 1626,85

Theoretisches Atomgewicht = 1594,69.

Die Uebereinstimmung ist hinreichend.

Aus der Formel :

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} N$$

---

*) C = 75; H = 12,5.

welche in der Analyse verschiedener Salze und Zersetzungsproducte der Basis eine vollständige Bestätigung findet, erklärt sich die Bildungsweise dieses Körpers auf die befriedigendste Weise. Sie ist, wie im Voraus zu erwarten war, der Bildung des Anilins aus Isatin vollkommen analog, und kann veranschaulicht werden durch eine Gleichung vnn der folgenden Gestalt :

$$\underbrace{C_{16}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}NO_4}_{\text{Chlorisatin.}} + 4(KO, HO) = \underbrace{C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N}_{\text{Chloranilin.}} + 4(CO_2, KO) + 2H$$

Auf den Ursprung des Ammoniaks im letzten Stadium des Processes komme ich weiter unten zurück.

b. *Eigenschaften des Chloranilins.*

Ich habe bereits im Vorhergehenden erwähnt, dafs die Basis in *Alkohol* löslich ist. Sie krystallisirt daraus beim Erkalten oder Verdunsten in regelmäfsigen Octaëdern, an denen gewöhnlich, wie beim Alaune, die Würfelflächen ziemlich stark hervortreten. Ich habe vollkommen ausgebildete Krystalle erhalten, deren Axen eine Länge von beiläufig 1 Centimeter besafsen, so dafs sie einer sehr gründlichen krystallographischen Prüfung unterworfen werden konnten. Die Krystallisationsfähigkeit dieses Körpers ist in der That in hohem Grade ausgezeichnet; eine Auflösung trocknet bis zum letzten Tropfen zu regelmäfsigen Krystallen auf. Läfst man eine siedende alkoholische Lösung schnell erkalten, so erhält man eine grofse Menge kleiner aber immer noch regelmäfsiger Octaëder, welche eine überraschende Aehnlichkeit mit dem Codeïn darbieten. Die Krystalle verändern sich nicht an der Luft.

Auch in *Aether* löst sich die Base mit Leichtigkeit auf, ebenso in *Holzgeist*, *Aceton*, *Schwefelkohlenstoff*, *fetten* und *aetherischen Oelen*. *Wasser* löst nur wenig davon auf. Die siedend

gesättigte Lösung wird beim schnellen Erkalten milchig, bei langsamem Abkühlen setzt sie die Basis in kleinen, scharfen, demantglänzenden Octaëdern ab. Durch Schütteln mit Aether wird die Base dem Wasser entzogen.

Der Geruch der Base ist angenehm, weinartig, der Geschmack ist aromatisch brennend. Beide sind schlechterdings von denen des Anilins nicht zu unterscheiden.

Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle. Als ich den Versuch mit einer ziemlich beträchtlichen Menge anstellte, war die ganze Quantität bei 64 — 65° C zu einem schweren gelben Oele geschmolzen, welches beim Erkalten zu einer Masse grofser Octaëder erstarrte. Der Thermometer sank dabei auf 57° C.

Die Base ist in hohem Grade flüchtig, die alkoholische Lösung kann nicht ohne beträchtlichen Verlust abgedampft werden, aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigen sich die Krystalle, wie man deutlich aus den weifsen Nebeln erkennt, in welche sich ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab, den man in die Nähe derselben bringt, einhüllt. Mit Wasserdämpfen läfst sich die Base mit der gröfsten Leichtigkeit überdestilliren; bei einem Versuch, sie für sich zu destilliren, der indessen nur mit einer kleinen Menge angestellt werden konnte, erhielt ich neben übergehenden Oeltropfen stets das blaue Zersetzungsproduct, dessen ich schon bei der Darstellung der Base gedacht habe. Diese Zersetzung verhinderte mich, den Siedpunkt der Verbindung genau zu ermitteln. Er liegt jedenfalls über 200° C. Der Dampf der Base brennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme, welche in auffallendem Grade die grüne Umsäumung zeigt, welche den organischen Chlorverbindungen beim Verbrennen eigenthümlich ist.

Die Base ist schwerer als Wasser. Sie besitzt weder für sich, noch in wässeriger Lösung, die mindeste Reaction auf Curcuma- oder geröthetes Lackmuspapier. Dahlienpapier wird schwach grün gefärbt.

Aus dem Gesagten erhellt, dafs die physikalischen Eigenschaften des Chloranilins mit denen des Anilins selbst beinah vollständig übereinstimmen. Der Hauptunterschied besteht darin, dafs das Anilin bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die gechlorte Verbindung dagegen fest ist.

Auch in ihrem Verhalten gegen andere Körper zeigen beide Verbindungen noch immer einige Uebereinstimmung.

Die intensiv gelbe Farbe, welche saure Anilinlösungen dem Fichtenholze und dem Hollundermarke ertheilen, wird auch von den Salzlösungen der gechlorten Verbindung hervorgebracht. Dagegen erscheint die charakteristische violette Färbung, welche Anilin mit Chlorkalk erzeugt, durch die Einwirkung der abgeleiteten Verbindung nicht. Die wässerige Lösung erhält beim Vermischen mit einer *Chlorkalklösung* nur einen sehr schwachen Stich in's Violette. Die Salzlösungen nehmen dieselbe Farbe an, welche jedoch schnell in Orange übergeht. Ebenso wird weder eine kalte noch eine warme wässrige Lösung der gechlorten Basis von *Chromsäure* verändert, ebensowenig die Salzlösungen, während Anilin unter denselben Umständen schwarze oder grünblaue Fällungen liefert. Uebergiefst man die Krystalle der Chlorbasis mit Chromsäure, so werden sie braun und verharzen sich. Eine Mischung der Krystalle mit fester Chromsäure entzündet sich bei dem Schmelzpunkte der Base.

Was das Verhalten derselben gegen die übrigen Reagentien anlangt, so bemerke ich Folgendes:

Eisenchlorid wird weder von der wässrigen noch weingeistigen Lösung der Basis niedergeschlagen. In beiden Fällen wird die Flüssigkeit grünlich, indem das Eisenoxydsalz partiell reducirt wird, und wenn man eine wässrige Lösung oder Krystalle der Base angewendet hat, so scheidet sich beim Sieden ein schwarz violettes Oxydationsproduct aus, welches in Alkohol löslich ist. *Eisenoxydulsalze* werden nicht verändert, ebensowenig *schwefelsaure Thonerde* oder *Zinkvitriol*, selbst

nicht, wenn man sie mit den Krystallen kocht. Alle diese Oxyde werden von Anilin gefällt, woraus sich auf eine unzweideutige Weise ergiebt, dafs durch den Eintritt des Chlors die basischen Eigenschaften desselben etwas geschwächt worden sind.

Schwefelsaures Kupferoxyd wird von der wässrigen Lösung der Base nicht gefällt. Wirft man aber in die siedende Kupferlösung einige Krystalle der Base, so entfärbt sie sich alsbald, während sich eine bronoefarbige Krystallmasse ausscheidet, welche unlöslich im Wasser, in heifsem Alkohol sich etwas löst und daraus beim Erkalten in Flittern krystallisirt. Sie scheint ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kupferoxyd mit der Chlorbasis zu seyn.

Aehnliche Doppelverbindungen werden durch die wäfsrige Lösung der neuen Basis aus den Lösungen des *Quecksilberchlorids, Platinchlorids, Palladiumchlorids* und *Goldchlorids* gefällt. Das Quecksilberdoppelsalz ist weifs, Platin- und Palladiumsalz prachtvoll orangegelb. Der Niederschlag, welcher in einer Goldlösung entsteht, ist rothbraun.

Galläpfeltinctur wird von der kalten Auflösung der Base nicht verändert; setzt man eine heifs gesättigte Lösung zu, so schlägt sich beim Erkalten eine gelbe flockige Fällung nieder.

Die übrigen chemischen Reagentien werden von der wäfsrigen Lösung der Base nicht verändert.

c. Verbindungen des Chloranilins.

Die aufserordentliche Krystallisationsfähigkeit, welche die Chlorbase auszeichnet, findet sich auch in fast allen Verbindungen derselben mit Säuren wieder. Die meisten dieser Salze fallen in Gestalt eines kystallinischen Breies nieder, wenn man eine alkoholische Auflösung der Basis mit den respectiven Säuren mischt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder Alkohol erhält man sie vollkommen rein. Sie sind bis auf die Platin- und Palladiumdoppelverbindung sämmtlich weifs. Gröfsere Krystalle haben in der Regel einen Stich in's Gelbe. Ein Ueber-

schufs von Säure ertheilt ihnen eine violette Tinte. Diese Verbindungen bilden sich unter bemerkbarer Wärmeentwicklung, sie tragen den Charakter wahrer Salze, indem sie der doppelten Zersetzung fähig sind.

Die Chlorbasis hat, wie bereits bemerkt wurde, keine alkalische Reaction, sie ist daher auch nicht im Stande, die sauren Eigenschaften der Säuren aufzuheben; in der That reagiren alle Salze derselben sauer. Man kann einen grofsen Ueberschufs der Base unter sehr verdünnter Salzsäure zum Schmelzen erhitzen, ohne dafs hierdurch die darüberstehende Flüssigkeit aufhörte sauer zu seyn.

Die Salze werden mit grofser Leichtigkeit von den ätzenden und kohlensauren Alkalien zersetzt; im letzteren Falle entweicht die Kohlensäure, welche sich nicht mit der Base vereinigt. Die Base wird hierbei in Gestalt eines krystallinischen Gerinsels ausgeschieden. Auch Ammoniak bewirkt diese Zersetzung in Auflösungen. Erhitzt man aber ein Gemenge von Salmiak mit der Base in einer Röhre, so entwickelt sich Ammoniak, während sich das chlorwasserstoffsaure Salz der Base an dem kalten Theile der Röhre anlegt.

Die Sättigungscapacität der Chlorbasis ist dieselbe, wie die des Anilins, obgleich das Atom des letzteren um die Differenz eines Chlor- und Wasserstoff-Aequivalentes (442,65 — 12,50 = 430,15) leichter ist.

Was endlich die Constitution der Salze anlangt, so unterscheidet sie sich in nichts von der der Ammoniaksalze: mit den Wasserstoffsäuren verbindet sich die Basis direct, mit den Sauerstoffsäuren unter Hinzuziehung der Elemente eines Wasserstoffaequivalentes.

Schwefelsaures Chloranilin.

$$SO_3, C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} N + HO.$$

Die weingeistige Lösung der Basis erstarrt beim Zusatz von

einigen Tropfen Schwefelsäure zu einem weifsen Krystallbrei. Löst man diesen in siedendem Wasser auf, so schiefst das Salz beim Erkalten in einer Masse verworrener Blätter an, welche in der Regel einen Stich in's Violette besitzen. Aus siedendem Alkohol, in welchem das Salz weniger löslich ist, als in Wasser, krystallisirt es in sternförmig vereinigten, silberglänzenden Nadeln, deren Form sich jedoch nicht bestimmen läfst. Auch beim langsamen Verdunsten wässriger oder alkoholischer Lösungen über Schwefelsäure gelang es mir nicht, ausgebildetere Krystalle zu erhalten.

Das Salz ist nicht flüchtig. Beim Erhitzen entweicht ein Theil unveränderter Basis, während sich der Rückstand unter Entwicklung von schwefliger Säure schwärzt.

Ich habe von dieser Verbindung nur eine Verbrennung gemacht.

0,3445 Grm. schwefelsauren Salzes gaben
0,5290 Grm. Kohlensäure und
0,1365 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen die Procente :

Kohle	41,87
Wasserstoff	4,40.

Die Formel :

$$SO_3, C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} N + HO$$

verlangt :

Kohle	40,75
Wasserstoff	3,96.

Der Ueberschufs an Kohlenstoff rührt von der Bildung einer kleinen Menge Stickoxyds her, welche sich bei der Verbrennung dieser Klasse von Verbindungen jedesmal erzeugt, wenn man versäumt, eine ziemlich lange Schichte Kupferdrehspäne vorzulegen.

Ich glaubte diese Analyse nicht wiederholen zu müssen,

da es mir nur um einen Anhaltspunkt für die Constitution des Salzes zu thun war.

Saures oxalsaures Chloranilin.

$$2\,C_2\,O_3,\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N + HO + 2\,aq.$$

Ich löste Krystalle der Basis in einer warmen wässrigen Lösung von Oxalsäure auf; beim Erkalten setzte sich ein Salz ab, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in Gestalt langer, salpeterähnlicher Krystallnadeln erhalten wurde, welche aus einem Aggregat von vielen nebeneinanderliegenden Prismen bestehen, sich daher zur Bestimmung nicht eignen. Das Salz ist in kaltem Wasser und Alkohol nur schwierig löslich. Es ist geruchlos, besitzt aber einen süſslich-brennenden Geschmack. Die Auflösung färbt sich an der Luft und setzt allmälig ein rothes Pulver ab.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Resultate erhalten :

0,4475 Grm. oxalsaures Salz gaben
0,6990 Grm. Kohlensäure und
0,171 Grm. Wasser.

In Procenten :

Kohle	42,59
Wasserstoff	4,24.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$2\,C_2\,O_3,\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N + HO + 2\,aq.$$

			Theorie.			Vers.
16	Aeq.	Kohle	1200,00	— 42,37	—	42,59
9	„	Wasserstoff	112,50	— 3,97	—	4,24
1	„	Chlor	442,65			
1	„	Stickstoff	177,04			
9	„	Sauerstoff	900,06			
			2832,19.			

Um diese Formel zu controliren, bestimmte ich die Oxalsäure in dem Salze.

0,339 Grm. oxalsaures Salz mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorcalcium gefällt, gaben nach dem Glühen 0,153 Grm. kohlensauren Kalk, entsprechend 32,18 pC. wasserfreier Oxalsäure.

		Theorie.				Versuch.
2 Aeq.	Oxalsäure	900,00	—	31,77	—	32,18
1 „	Basis	1594,69	—	56,30		
3 „	Wasser	337,50	—	11,93		
		2832,19	—	100,00		

Das untersuchte Salz entspricht seiner Zusammensetzung nach dem sauren oxalsauren Ammoniak und dem von *Zinin* analysirten sauren oxalsauren Naphtalidam.

Da ein neutrales Oxalat des Anilins bekannt ist, so glaubte ich das neutrale Salz der gechlorten Base erhalten zu müssen, indem ich eine warme alkoholische Lösung derselben in der Weise mit Oxalsäure vermischte, dafs ein grofser Ueberschufs von Basis vorhanden war. Beim Erkalten schossen aus dieser Mischung nadelförmige Krystalle an, welche gewaschen und umkrystallisirt wurden.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gaben :

0,4215 Grm. lufttrockner Krystalle
0,6565 Grm. Kohlensäure und
0,1490 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

Kohle	42,47
Wasserstoff	3,92

woraus sich ergiebt, dafs auch unter den angeführten Umständen ein saures Salz sich gebildet hatte.

Ein saures oxalsaures Anilin ist bis jetzt nicht analysirt worden. Ich versuchte ein solches durch Uebersättigung von

Anilin mit einem Ueberschusse von Oxalsäure darzustellen. Der Niederschlag, welcher sich bildete, wurde gewaschen und aus Wasser mehrmals umkrystallisirt. Die auf diese Weise erhaltenen Nadeln hatten viel Aehnlichkeit mit dem sauren Salze der gechlorten Basis. Sie waren aber neutrales oxalsaures Anilin, wie sich bei der Verbrennung herausstellte.

0,3660 Grm. Salz gaben:

0,8188 „ Kohlensäure und

0,2088 „ Wasser.

In Procenten:

Kohle	61,01
Wasserstoff	6,33.

Die Formel:

$$C_2 O_3, C_{12} H_7 N + HO$$

verlangt:

Kohle	60,79
Wasserstoff	5,79

Salpetersaures Chloranilin.

Man erhält es ganz einfach durch Auflösung der Chlorbasis in erwärmter verdünnter Salpetersäure. Beim Erkalten erfüllt sich die Flüssigkeit mit grofsblättrigen Krystallen, welche gewöhnlich eine röthliche Tinte haben. Das Salz ist in Wasser und Weingeist ziemlich leicht auflöslich. Beim Erhitzen in einer Eprouvette schmilzt es zu einer dunklen Masse, welche sich in Alkohol zu prachtvoll veilchenblauer Flüssigkeit auflöst, aus der das salpetersaure Salz zum Theil unverändert wieder anschiefst. Es gelang mir nicht, diese Verbindung zu sublimiren.

Phosphorsaures Chloranilin.

Eine Auflösung der Basis in Alkohol erstarrt bei Zusatz von Phosphorsäurelösung zu einem dicken Brei blättriger Krystalle;

welche in Alkohol und Wasser ziemlich löslich sind. Ich habe dieses Salz nicht näher untersucht.

Chlorwasserstoffsaures Chloranilin.

$$Cl\,H,\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N.$$

Eine siedend gesättigte Lösung der Chlorbasis in Chlorwasserstoffsäure, schiefst beim Erkalten in farblos durchsichtigen grofsen Krystallen an. Durch Wiederauflösen in Wasser und langsames Verdunsten der verdünnten Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure erhält man diese Krystalle in hohem Grade ausgebildet. Auf ihre Form komme ich bei der Beschreibung des entsprechenden Salzes der Brombasis weitläufig zurück. Sie halten sich unverändert an der Luft; beim Erwärmen werden sie weifs und undurchsichtig. Durch vorsichtiges Erhitzen in einer Röhre können sie ohne Zersetzung sublimirt werden, wie Salmiak. Bei einer brüsken Steigerung der Temperatur zerlegt sich aber das Salz unter Entwicklung eines veilchenblauen Dampfes.

Die Analyse der lufttrocknen Krystalle lieferte folgende Resultate :

0,3155 Grm. Salze, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gaben 0,2710 Grm. Chlorsilber, entsprechend 22,10 pC. Chlorwasserstoffsäure.

Diese Bestimmung führt zu der Formel :

$$Cl\,H,\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N.$$

		Theorie.			Vers.
1 Aeq.	Chloranilin	1594,69	77,80	—	77,90
1 „	Chlorwasserstoffsäure	455,15	22,20	—	22,10
1 „	Chlorwasserstoffs. Chloranilin	2049,84	100,00	—	100,00

Chloranilinplatinchlorid.

$$Cl\,H,\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N + Cl_2\,Pt.$$

Eine Auflösung der Chlorbase in Chlorwasserstoffsäure wird von Platinchlorid orangegelb gefällt. Vermischt man die Lösungen siedend, so gesteht beim Erkalten die ganze Flüssigkeit zu einem Brei weicher Krystallblättchen. Das Doppelsalz ist in Wasser, besonders in siedendem, leicht löslich, ebenso in Weingeist, selbst in einem Gemenge von Alkohol und Aether. Um es rein zu erhalten, wascht man es mit etwas kaltem Wasser, bis dasselbe farblos ablauft; es besizt hierbei fortwährend eine deutlich saure Reaction. Feucht dem Licht ausgesetzt, überzieht sich das Salz mit einer violetten Haut, wahrscheinlich in Folge der oxydirenden Einwirkung des Platinchlorids bei Gegenwart von Wasser. Läfst man eine wässrige Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so setzt sich das Salz in runden Warzen ab, die keine Facetten zeigen.

Bei der Verbrennung dieses Salzes mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Resultate erhalten :

0,463 Grm. Platindoppelsalz gaben
0,374 „ Kohlensäure und
0,096 „ Wasser.

Diesen Resultaten entsprechen folgende Procente :

Kohle	22,03
Wasserstoff	2,30.

Aus diesen Zahlen läfst sich mit Zugrundelegung der bereits früher erwähnten Platinbestimmung folgende Formel ableiten :

$$Cl\,H,\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N + Cl_2\,Pt.$$

		Theorie				Versuch
12 Aeq. Kohle		900,00	—	21,53	—	22,03
7 »	Wasserstoff	87,50	—	2,09	—	2,30
4 »	Chlor	1770,61	—	42,47	—	—
1 »	Stickstoff	177,04	—	4,24	—	—
1 »	Platin	1233,50	—	29,46	—	29,34
1 Aeq. Chloranilinplatinchlorid		4168,65.				

Quecksilberdoppelsalz des Chloranilins.

Man kann dieses Salz sehr leicht in schönen kleinen Nadeln erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung der Base in eine siedende Sublimatauflösung giefst. Die Flüssigkeit bleibt im ersten Augenblicke klar, aber schon nach einigen Momenten beginnt sie sich zu trüben und erstarrt allmälig vollständig zu einem nadelförmigen Krystallbrei des Doppelsalzes.

Die übrigen Salze der Basis habe ich nicht weiter untersucht. Erwähnen will ich noch eines sehr schönen Doppelsalzes, welches dieselbe mit Zinnchlorür bildet. Beim Vermischen beider Auflösungen bleibt die Flüssigkeit klar, nach einiger Zeit aber erstarrt sie zu einer silberglänzenden Krystallmasse.

d. *Zersetzungsproducte des Chloranilins.*

Ich habe bis jetzt die Zersetzungsproducte der Chlorbasis nicht so ausführlich studirt, als sie es verdienen. In der That scheint die abgeleitete Basis in Berührung mit andern Körpern genau dieselben Metamorphosen zu erleiden, wie das Anilin selbst. Die Anwesenheit des Chlors scheint in diesen Umsetzungsprocessen ganz ohne Einfluſs zu seyn; es geht mit in die neuen Producte über, wie der Wasserstoff des Anilins, dessen Stelle es vertritt.

Ich gedenke auf diesen Gegenstand ausführlich zurückzukommen und erwähne hier nur der Erscheinungen, welche ich

im Laufe der Untersuchung zu beobachten Gelegenheit gehabt habe.

Einwirkung der Sauerstoffverbindungen des Chlors auf Chloranilin.

Wirft man Krystalle der Chlorbasis in eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst violettroth, trübt sich dann allmälig und wird braun. Die Einwirkung wird sehr beschleunigt durch Zusatz von etwas Alkohol, wodurch sich aber gleichzeitig viel Essigäther bildet.

Durch lang andauernde Behandlung entfärbt sich die Flüssigkeit wieder und man erhält eine gelbe krystallinische Materie, welche durch Waschen mit Alkohol und Aether, worin sie nur wenig löslich, sehr leicht gereinigt werden kann.

Aus siedendem Alkohol krystallisirt diese Substanz beim Erkalten in kleinen gelben Blättchen. Beim langsamen Erhitzen sublimirt sie ohne Rückstand in prachtvollen goldglänzenden Schuppen. Sie löst sich in Kali mit blutrother Farbe. Aus dieser Auflösung schiefsen nach einiger Zeit rubinrothe Prismen an, welche beim Befeuchten mit Chlorwasserstoffsäure mennigroth werden und, nach Entfernung der Säure, in reinem Wasser sich mit prachtvoller violetter Farbe lösen. Alle diese Erscheinungen charakterisiren auf eine unzweideutige Weise das von **Erdmann** durch Einwirkung von Chlor auf Chlorisatin erhaltene *Chloranil*, eine Substanz, welche sich, wie ich vor Kurzem dargethan *), auch auf mannigfaltigen anderen Wegen bildet.

Läfst man die Action der Oxydationsmischung auf die Chlorbasis nicht zu Ende gehen, so erhält man das Chloranil mit einer braunen, zähen Materie verunreinigt, welche sich mit Leichtigkeit in Alkohol und Aether löst. Dampft man den Aether ab und unterwirft den harzartigen Rückstand der Destillation, so

*) Lieb. Annal. Bd. LII S. 55.

gehen Oeltropfen über, welche im Halse der Retorte krystallinisch erstarren. Sie besitzen den charakteristischen Geruch und die eigenthümlichen Reactionen (purpurvioletter Niederschlag mit schwefelsaurem Kupferoxyd, citronengelbe Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd), welche die *Chlorophenissäure* oder *Chlorophenussäure* Laurent's auszeichnen.

Die Bildung aller dieser Körper erklärt sich leicht. Der Stickstoff tritt mit einem Theile Wasserstoff in der Form von Ammoniak aus, welches in der Mutterlauge nachweisbar ist. Der übrigbleibende Wasserstoff wird ganz oder theilweise durch Chlor ersetzt, während gleichzeitig Sauerstoff in die Verbindung aufgenommen wird. Chlor und Sauerstoff sind in der Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure disponibel.

Folgende Gleichungen veranschaulichen diese Reactionen :

$$\underbrace{C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} N}_{\text{Chloranilin.}} + 5\,Cl + 4\,O = \underbrace{C_{12}\,Cl_4\,O_4}_{\text{Chloranil.}} + NH_3 + 3ClH$$

$$\underbrace{C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} N}_{\text{Chloranilin.}} + 2HO + 4Cl = \underbrace{C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O,\,HO}_{\text{Chlorophenissäure.}} + NH_3 + 2ClH$$

$$\underbrace{C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} N}_{\text{Chloranilin.}} + 2HO + 8Cl = \underbrace{C_{12}\,Cl_5\,O,\,HO}_{\text{Chlorophenussäure.}} + NH_3 + 4ClH$$

Die Chlorbasis liefert also unter diesen Umständen, wie zu erwarten war, dieselben Zersetzungsproducte, wie das Anilin selbst.

Einwirkung des Chlors auf Chloranilin.

Im Eingang dieser Abhandlung sind die Erscheinungen beschrieben worden, welche man bei der Einwirkung des Chlors auf Anilin beobachtet. Die Chlorbase wird durch weitere Behandlung mit Chlor durchaus in derselben Weise zersetzt. Es bildet sich Chlorophenissäure und ein neutraler Körper. Dieser letztere ist Trichloranilin :

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} N$$

Ich komme auf seine Darstellung und auf seine Eigenschaften sogleich zurück.

Einwirkung des Broms auf Chloranilin.

Mischt man Anilin mit Brom oder Bromwasser, so entsteht das von Fritzsche entdeckte Bromaniloid, Tribromanilin:

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} N$$

Dieselbe Zersetzung erleidet die Chlorbase durch Brom. Das Product, welches sich bildet, unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur dadurch, dafs es auch Chlor enthält. Es hat nämlich, wie wir weiter unten sehen werden, die Zusammensetzung:

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \\ Br_2 \end{matrix} \right\} N.$$

Einwirkung der Salpetersäure auf Chloranilin.

Die Zersetzung, welche die chlorhaltige Basis durch Salpetersäure erleidet, habe ich leider bis jetzt nur unvollkommen studiren können, und doch wäre es von besonderem Interesse gewesen, gerade über diesen Punkt ganz im Reinen zu seyn.

Das Anilin geht bei der Behandlung mit Salpetersäure in Kohlenstickstoffsäure über. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dafs sich bei der Einwirkung dieses Oxydationsmittels auf die Chlorbasis Pikrinsäure bildet, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten ist, ein Körper also von der Formel:

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl \\ 3\,(N\,O_4) \end{matrix} \right\} O, HO.$$

In der That, kocht man die Chlorbase mit concentrirter Salpetersäure, so erfolgt eine sehr lebhafte Reaction; die Flüssigkeit erhält sich eine Zeitlang ohne Beihülfe einer äufseren Wärmequelle im Sieden, und wird unter Entwickelung von salpetriger

Säure dunkelroth, endlich schwarz und undurchsichtig. Bei fortgesetzter Einwirkung wird sie wieder durchsichtig und läfst man nunmehr die scharlachrothe Flüssigkeit erkalten, so scheiden sich bisweilen goldgelbe Nadeln aus, welche der Pikrinsalpetersäure sehr ähnlich sind. Hierbei wird kein Chlor in der Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd nachweisbar.

Ich habe eine grofse Anzahl von Versuchen angestellt, um die Verhältnisse zu ermitteln, unter denen sie sich bilden; bis jetzt indessen ist mir ihre willkürliche Darstellung noch nicht gelungen. In den meisten Fällen erhielt ich statt derselben einen harzartigen Körper, welcher aus der Salpetersäure durch Zusatz von Wasser in gelben Flocken gefällt wurde und dieselben tingirenden Eigenschaften besafs, wie die Pikrinsalpetersäure. Dieser Stoff ist in Alkohol und Aether löslich, allein er krystallisirt nicht beim Verdampfen dieser Flüssigkeiten. Er löst sich ferner in den Alkalien und Ammoniak; Säuren fällen ihn aus diesen Lösungen. Erhält man die ammoniakalische Lösung im Sieden, bis der Ueberschufs von Ammoniak entfernt ist, so entsteht durch salpetersaures Silberoxyd ein rothgelber Niederschlag. Ein einziges Mal erhielt ich dieses Silbersalz in schönen gelben Krystallflittern. Ehe ich jedoch eine geeignete Darstellungsmethode ermitteln konnte, war all mein Material verbraucht. Weitere Versuche sind demnach erforderlich, um zu entscheiden, ob die ausgesprochene Hypothese richtig ist.

Einwirkung des wasserfreien Baryts und Kalks auf Chloranilin.

So zahlreich die Beispiele sind, in welchen wir den Wasserstoff organischer Körper durch Chlor vertreten sehen, so selten sind die Fälle, in denen es den Chemikern gelungen ist, das eingetretene Chlor ohne vollständige Desorganisation des Körpers wieder daraus zu entfernen und den Wasserstoff in

seine alten Rechte wieder einzusetzen. In der That wüfste ich kaum ein anderes Beispiel, als die Regeneration der Essigsäure aus Chloressigsäure, welche Melsens auf eine interessante Weise durch Anwendung des Kaliumamalgams gelungen ist.

Auch die Chlorbase läfst sich wieder in Anilin zurückführen. Bringt man einige Krystalle derselben an das Ende einer Verbrennungsröhre, dessen vorderen Theil man mit Stücken grob zerstofsenen Kalks angefüllt hat, so destillirt, wenn man die Kalkstücke zum schwachen Glühen erhitzt hat, ein gelbes Oel über, welches nicht mehr fest wird und durch alle Reactionen als reines Anilin erkannt wird. Gleichzeitig entwickelt sich eine Menge Ammoniak, die Röhre enthält Chlorcalcium und eine grofse Quantität ausgeschiedener Kohle.

Die Regeneration des Anilins unterscheidet sich, wie man auf den ersten Blick gewahrt, auf's wesentlichste von der Rückbildung der Essigsäure. Bei der Zurückführung der Chloressigsäure in Essigsäure wird der Wasserstoff aus dem anwesenden Wasser genommen, dessen Sauerstoff das Kalium oxydirt; bei dem Anilin wird der erforderliche Wasserstoff von der Substanz selbst geliefert, welche sich also theilweise zersetzen mufs. *Ein* Aequivalent der Chlorbase enthält gerade eine hinreichende Menge Wasserstoff, um seinen Stickstoff in Ammoniak, sein eigenes Chlor und das Chlor eines zweiten Aequivalentes in Chlorwasserstoffsäure zu verwandeln und endlich noch dem entchlorten Anilinaequivalent, den fehlenden Wasserstoff zu liefern. Sein ganzer Kohlegehalt mufs sich also ausscheiden. Folgende Gleichung veranschaulicht diese Umbildung:

$$\underbrace{2\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N}_{\text{Chloranilin.}} + 2\,CaO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + C_{12} + 2\,ClCa + 2\,HO + NH_3.$$

Die beschriebene Zersetzung liefert den Schlüssel zu einigen Erscheinungen, auf welche ich schon bei der Darstellung der

Chlorbasis aufmerksam gemacht habe. Ich erwähnte nämlich, dafs in dem letzten Stadium der Destillation, sobald die Masse in der Retorte anfängt trocken zu werden, sich Ammoniak entwickelt, während gleichzeitig Anilin überdestillirt. Diefs Verhalten beruht offenbar auf einer ähnlichen Umbildung, wie die erwähnte. Die Dämpfe der Chlorbasis, welche sich an den minder heifsen Stellen des Apparates bildet, treffen mit dem an den Wänden der Retorte glühenden Alkali zusammen und werden in Anilin, Ammoniak und Salzsäure zerlegt.

Indem ich kleine Mengen sehr reinen Chlorisatins mit Aetzbaryt sorgfältig gemischt langsam erhitzte, gelang es mir, ein Destillat zu erhalten, welches nicht die mindeste alkalische Reaction zeigte, während in dem geglühten Rückstand keine Spur von Chlor zu entdecken war. Aller Stickstoff und alles Chlor des Chlorisatins war mithin in der Form von Chloranilin überdestillirt.

Einwirkung des Kaliums auf Chloranilin.

Die Zersetzung, welche die Chlorbasis erfährt, wenn man ihren Dampf über schmelzendes Kalium leitet, bietet keine besondere Eigenthümlichkeit dar. Das Kalium verwandelt sich unter lebhafter Feuererscheinung in Chlorkalium und Cyankalium. Es scheidet sich hierbei eine grofse Menge Kohle aus.

Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf Dichlorisatin (Bichlorisatin, Erdmann, Chlorisatinese, Laurent).

B. Dichloranilin. (Amachlophenise.)

Erdmann hat durch directe Versuche dargethan, dafs das Chlorisatin, wenn man es in Wasser vertheilt, durch weitere Behandlung mit Chlor nicht in Dichlorisatin übergeführt werden kann. Ich habe ebenfalls Gelegenheit gehabt, mich öfters von diesem Verhalten zu überzeugen. Wendet man eine alkoholische

Lösung an, so geht die Zersetzung sogleich weiter, es bilden sich Oxydationsproducte, Chloranil, Chlorophenussäure u. s. w., welche nicht mehr der Isatinreihe angehören.

Ich suchte das Dichlorisatin darzustellen, indem ich Isatin oder Chlorisatin in Kali löste und durch die Auflösung des isatin- oder chlorisatinsauren Kalis einen Strom Chlorgas leitete. Allein der Erfolg war keineswegs befriedigend. Es bildete sich eine braune, theerartige, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Masse, welche auf die Oberfläche der Flüssigkeit stieg und kein Dichlorisatin.

Nicht glücklicher war ich, als ich Chlorisatin in Salpetersäure löste und zu der Lösung einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure setzte. Es erfolgte eine heftige Reaction; die Zersetzung war offenbar zu weit gegangen.

Es blieb mir daher nichts übrig, als zu der Methode zurückzukehren, nach welcher Erdmann das Dichlorisatin erhalten, und deren sich auch Laurent bei seiner Untersuchung bedient hat. Sie besteht in der directen Behandlung des Indigos mit Chlor.

Hierbei bildet sich unter allen Umständen ein Gemenge von Chlorisatin und Dichlorisatin, und zwar entsteht die letztere Substanz nach Erdmann in überwiegender Menge.

Chlorisatin und Dichlorisatin sind aufserordentlich schwierig von einander durch Krystallisation zu trennen. Meine Ausbeute war viel zu gering, als dafs ich daran hätte denken können, eine Trennung auf diesem Wege zu versuchen. Ich unterwarf daher das Gemenge geradezu mit Kalihydrat der Destillation.

Das Destillat enthielt neben Chloranilin noch eine zweite Substanz, welche in langen Prismen krystallisirend sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelte. Diese Substanz ist offenbar nichts anderes als Dichloranilin.

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} N$$

Die Krystalle, welche ich auslesen konnte, wogen leider nicht genug für eine Verbrennung. Da ich indessen die correspondirende Brombasis, welche sich leicht darstellen läfst, genauer untersucht habe, so schien es mir für den Augenblick unnöthig, mich weiter mit diesem Stoffe zu beschäftigen.

C. Trichloranilin (Amachlophenose).

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} N$$

Ein Isatin, in welchem drei Aequivalente Wasserstoff durch Chlor ersetzt sind, ist bis jetzt nicht bekannt. Die Darstellung des Trichloranilins konnte daher auf dem bisher eingehaltenen Wege nicht erzielt werden. Man erhält es aber, wie bereits oben erwähnt wurde, wenn man Chlor direct auf Anilin oder die Chlorbasis einwirken läfst.

Unterwirft man das rohe Product der Einwirkung des Chlors auf diese beiden Körper, welches ein Gemenge von Chlorophenissäure und Trichloranilin enthält, mit Kali der Destillation, so bleibt die erstere Substanz mit Kali vereint in der Retorte zurück, während letztere mit den Wasserdämpfen überdestillirt und in der abgekühlten Vorlage sich in langen Krystallnadeln auf dem Wasser sammelt. Da diese Substanz sehr flüchtig ist, so mufs man die Anwendung eines Kühlapparats bei dieser Destillation nicht unterlassen.

Das Trichloranilin ist in Wasser nur wenig löslich, dagegen in hohem Grade in Alkohol und Aether. Die Lösung reagirt neutral. Es verbindet sich weder mit Basen noch mit äuren, denn es kann sowohl aus säure-, als auch aus alkalihaltigem Wasser abdestillirt werden.

Man erhält diese Substanz nur in sehr geringer Menge. Meine ganze Ausbeute reichte, nachdem ich mich von der Gegenwart des *Chlors* und *Stickstoffs* qualitativ überzeugt hatte, gerade zu einer einzigen Analyse hin, die leider nicht besonders aus-

fiel, aus dem angegebenen Grunde aber für den Augenblick nicht wiederholt werden konnte.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Resultate erhalten :

0,3020 Grm. Substanz gaben :
0,4170 „ Kohlensäure und
0,0665 „ Wasser.

In Procenten :

Kohle	37,65
Wasserstoff	2,44.

Die Formel :

$$C_{12} \left.\begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} N$$

entspricht folgender theoretischer Zusammensetzung :

12	Aeq. Kohle	900,00	—	36,66
4	„ Wasserstoff	50,00	—	2,03
3	„ Chlor	1327,95	—	54,09
1	„ Stickstoff	177,04	—	7,22
		2454,99	—	100,00.

Es dürfte vielleicht gewagt erscheinen, auf eine einzige Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung hin, die noch überdiefs nicht besonders stimmt, über die Zusammensetzung dieses Körpers ein Urtheil fällen zu wollen. Wenn man jedoch die vollkommen analoge Bildungsweise des Tribromanilins und Chlorodibromanilins, worauf ich weiter unten zurückkomme und die vollkommene Uebereinstimmung in den Eigenschaften dieser Körper berücksichtigt, so dürfte man vielleicht weniger zu Zweifeln geneigt seyn *).

Es schien mir der Mühe nicht unwerth, die Bildung einer Basis zu versuchen, welche neben Chlor auch Brom enthielte. Eine solche mufste mit Leichtigkeit erhalten werden, wenn die Darstellung eines Chlorobromisatins

*) Siehe auch die Abhandlung : Ueber die Zusammensetzung des Chlorindatmits von Dr. A. W. H. (Lieb. Annal. Bd. LIII S. 57.)

$$C_{16} \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl \\ Br \end{matrix}\right\} NO_4$$

gelang. Durch Destillation mit Kalihydrat würde diese Verbindung Chlorobromanilin

$$C_{12} \left\{\begin{matrix} H_5 \\ Cl \\ Br \end{matrix}\right\} N$$

geliefert haben.

Ich übergofs zu dem Ende Chlorisatin in einer Retorte mit einem grofsen Ueberschufs von Brom, liefs das Gemenge zwölf Stunden stehen und erhitzte alsdann mit Wasser zum Sieden, bis der Ueberschufs von Brom abdestillirt war. Die rothen Krystalle wurden abfiltrirt, gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Die erhaltenen Prismen lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd folgende Resultate :

0,2955 Grm. Krystalle gaben
0,5697 „ Kohlensäure und
0,0695 „ Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

Kohle	52,57
Wasserstoff	2,61.

Die verbrannten Krystalle waren mithin reines unverändertes Chlorisatin, welches in 100 Theilen enthält :

Kohle	52,88
Wasserstoff	2,25.

Der Körper :

$$C_{16} \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl \\ Br \end{matrix}\right\} NO_4$$

würde enthalten haben :

Kohle	36,90
Wasserstoff	1,15.

Die kleine Menge Bromwasserstoffsäure, welche ich bei der Einwirkung des Broms auf das Chlorisatin beobachtete, mochte von einer geringen Quantität eingemengten Isatins herrühren, welches hierbei in Bromisatin übergegangen seyn mag.

Durch länger fortdauernde Einwirkung des Broms im Sonnenlichte, dürfte man vielleicht einen andern Erfolg hoffen.

D. Chlorodibromanilin (Amachlobrophenose).

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \\ Br_2 \end{matrix} \right\} N$$

Schon im Vorhergehenden wurde erwähnt, dafs das Anilin durch Brom mit Leichtigkeit zersetzt wird. Setzt man Bromwasser zur Auflösung eines Salzes der Chlorbase, so entsteht ein weifslicher Niederschlag, welcher in siedendem Weingeist mit schwach violetter Farbe löslich ist und daraus beim Erkalten in Nadeln krystallisirt. Man erhält dieselbe Verbindung durch directe Einwirkung des Broms auf die Chlorbase. Uebergiefst man Krystalle der letzteren mit wasserfreiem Brom, so erfolgt eine äufserst lebhafte Reaction und die Mischung nimmt unter heftiger Erhitzung und Entwickelung einer grofsen Masse von Bromwasserstoffsäure eine violette Farbe an. Man fährt so lange fort Brom zuzusetzen, bis dasselbe, selbst beim Schmelzen der Masse, nicht mehr absorbirt wird, läfst alsdann erkalten und wascht die erstarrte Krystallmasse so lange mit Wasser ab, bis die letzte Spur von Bromwasserstoffsäure entfernt ist. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man weifse Prismen, welche häufig einen Stich in's Röthliche haben.

Fritzsche hat bekanntlich gefunden, dafs durch die Einwirkung des Broms auf Anilin der Körper:

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} N$$

Bromaniloid, wie er ihn nennt, gebildet wird. Aus dieser Zer-

setzungsweise liefs sich schon im voraus die Zusammensetzung des Productes bestimmen, welches ich bei der Behandlung der Chlorbase durch Brom erhalten habe. Dieses mufste zu dem Bromaniloid in derselben Beziehung stehen, wie die Chlorbase zum Anilin, mithin ausgedrückt werden durch die Formel :

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \\ Br_2 \end{matrix} \right\} N.$$

Die Analyse hat diesen Schlufs vollkommen bestätigt.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Resultate erhalten :

0,520 Grm. lufttrockener Krystalle gaben
0,485 » Kohlensäure und
0,070 » Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen die Procente :

Kohle	25,43
Wasserstoff	1,52,

welche ich mit der berechneten Zusammensetzung zusammenstelle :

		Theorie		Versuch
12 Aeq. Kohle	900,00	—	25,52	— 25,43
4 » Wasserstoff	50,00	—	1,41	— 1,52
1 » Chlor	442,65			
2 » Brom	1956,61			
1 » Stickstoff	177,04			
1 Aeq. Chlorodibromalin	3526,30.			

Der Körper

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} N$$

enthält :

Kohle	22,15
Wasserstoff	1,22.

Das Chlorodibromanilin ist vollkommen unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Es schmilzt in heifsem Wasser zu einem braunen Oele, welches sich sehr leicht mit dem Dampfe

siedenden Wassers verflüchtigen läfst und auf den Wänden der Vorlage in glänzenden Nadeln sich anlegt. Das Chlorodibromanilin besitzt ähnlich dem Trichloranilin nicht mehr den Charakter einer Basis. Es löst sich in siedender Chlorwasserstoffsäure, allein beim Erkalten krystallisirt der gröfste Theil der Substanz unverändert wieder aus der Lösung. Der bei gewöhnlicher Temperatur in Salzsäure aufgelöst gebliebene Theil wird durch Zusatz von Wasser niedergeschlagen. Auch concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorodibromanilin, und zwar mit violetter Farbe; die Lösung wird ebenfalls durch Wasser gefällt. Weder Kali noch Ammoniak zersetzen diese Substanz; sie löst sich beim Erwärmen in diesen Flüssigkeiten, ohne die mindeste Veränderung zu erfahren. Sie verbindet sich nicht mit Platinchlorid oder Quecksilberchlorid; eben so wenig mit Bleioxyd. Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Chlorodibromanilin.

Einwirkung des schmelzenden Kalihydrates auf Bromisatin.

Es war vorauszusehen, dafs die bromirten Isatine dieselben Resultate liefern würden wie Chlorisatin etc. Der Versuch hat diefs auf eine vollkommene Weise bestätigt.

Was zuerst das Bromisatin anlangt, so ist dieser Körper bis jetzt sehr wenig studirt worden. Erdmann*) erhielt denselben bei der directen Einwirkung des Broms auf Indigo in sehr kleiner Menge. Laurent hat ihn aus Isatin nicht dargestellt. Bei der Einwirkung des Broms auf diesen Körper erhielt er sogleich Dibromisatin (Bromisatinese). Die erste Bromstufe kann jedoch sehr leicht erhalten werden, wenn man statt wasserfreien Broms eine Auflösung desselben in Wasser auf Isatin einwirken läfst. Bei zwei Versuchen erhielt ich selbst im Sonnenlichte nur

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XIX S. 358.

Bromisatin, wie sich aus den folgenden Analysen ergiebt. Die Verbindung wurde mit Weingeist ausgekocht, mit Wasser bis zur Entfernung der letzten Spur Bromwasserstoffsäure ausgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie beim Erkalten in glänzenden Prismen anschofs.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Zahlen erhalten :

I.	0,3270	Grm.	Bromisatin gaben
	0,5090	»	Kohlensäure und
	0.0625	»	Wasser.
II.	0,3955	»	Bromisatin gaben
	0,6165	»	Kohlensäure und
	0,0750	»	Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente, welche ich mit der berechneten Zusammensetzung des Bromisatins zusammenstelle :

			Theorie		Versuch	
					I.	II.
16	Aeq.	Kohle	1200,00	— 42,41	— 42,45	— 42,51
4	»	Wasserstoff	50,00	— 1,78	— 2,12	— 2,10
1	»	Brom	978,31			
1	»	Stickstoff	177,04			
4	»	Sauerstoff	400,00			
1	»	Bromisatin	2805,35.			

Die Eigenschaften dieser Verbindung, welche ich in grofser Menge erhalten habe, stimmen in jeder Beziehung durchaus mit denen des Chlorisatins überein, so dafs ich hinsichtlich derselben auf die Abhandlungen Erdmann's und Laurent's verweise.

Unterwirft man Bromisatin mit Kalihydrat der Destillation, so beobachtet man genau dieselben Erscheinungen, welche ich früher bei der Beschreibung der Einwirkung des Kalihydrats

auf Chlorisatin angegeben habe. Es destillirt in derselben Weise eine neue bromhaltige Basis über.

E. Bromanilin (Amabrophenese).

a. Zusammensetzung.

Die Reinigung des rohen Productes der Destillation geht mit derselben Leichtigkeit von Statten, wie die der entsprechenden Chlorbasis. Die Analogie in der Bildungsweise der Chlor- und Bromverbindung liefs eigentlich keine Ungewifsheit über die Zusammensetzung der letzteren. Um indessen jeden Zweifel zu verbannen, habe ich Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Resultate erhalten :

0,4152 Grm. Brombasis gaben
0,6463 » Kohlensäure und
0,1405 » Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente, welche ich mit der theoretischen Zusammensetzung des Bromanilins zusammenstelle :

			Theorie				Versuch
12	Aeq.	Kohle	900,00	—	42,24	—	42,45
6	»	Wasserstoff	75,00	—	3,52	—	3,75
1	»	Brom	978,31				
1	»	Stickstoff	177,04				
1	»	Bromanilin	2130,35.				

Um die Formel :

$$C_{12} \left. \begin{matrix} H_6 \\ Br \end{matrix} \right\} N$$

zu controliren, wurde die Platindoppelverbindung dargestellt und analysirt :

0,462 Grm. Platindoppelsalz hinterliefsen
0,121 » = 26,19 pC. Platin.

Abgeleitetes Atomgewicht 2125,80
Theoretisches Atomgewicht 2130,35.
Die Uebereinstimmung ist mehr als hinreichend.

b. *Eigenschaften des Bromanilins.*

Die Brombasis gleicht der entsprechenden Chlorverbindung in so hohem Grade, dafs ich mich in dieser Hinsicht kurz fassen kann. Sie krystallisirt ebenfalls und zwar mit derselben Leichtigkeit in grofsen farblosen, regelmäfsigen Octaëdern, welche sich von denen der Chlorbase dem äufseren Ansehen nach eben so wenig unterscheiden lassen, wie Bromkalium vom Kochsalz. Dieselbe Aehnlichkeit macht sich hinsichtlich Geruch, Geschmack und aller übrigen Eigenschaften geltend. Ihr Schmelzpunkt liegt indessen etwas niedriger als der der Chlorverbindung. Bei 50° C ist sie vollständig zu einem violetten Oele geschmolzen; beim Erstarren sinkt das Thermometer auf 46° C.

Die Salze dieser Base färben Fichtenholz gelb, wie die des Anilins und der entsprechenden Chlorverbindung. Die wässerige Lösung derselben ertheilt einer Auflösung von Chlorkalk eine violette Tinte, viel schwächer als die, welche Anilin hervorbringt; viel stärker indessen als die Färbung, welche durch die entsprechende Chlorbase entsteht. Die Salze färben Chlorkalklösung rothbraun.

c. *Verbindungen des Bromanilins.*

Was ich von der Bildung und Darstellung der Verbindungen des Chloranilins gesagt habe, gilt auch meist für die Salze der entsprechenden Brombasis. Ich habe nur einige etwas genauer untersucht.

Oxalsaures Bromanilin.

$$C_2\ O_3,\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}N + HO.$$

Beim Vermischen einer weingeistigen Lösung der Basis mit einer Auflösung von Oxalsäure in Wasser, entstand eine krystallinische Fällung, welche abfiltrirt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten schossen undeutliche Krystalle an, welche an der Luft getrocknet wurden. Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Resultate erhalten :

0,5635 Grm. oxalsaures Salz gaben
0,8045 » Kohlensäure und
0,1695 » Wasser.

Diesen Zahlen entspricht die Formel :

$$C_2\,O_3,\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}N + HO$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung der gefundenen Procente mit der theoretischen Zusammensetzung ergiebt :

		Theorie		Versuch
14	Aeq. Kohle	1050,00	38,99	38,93
7	» Wasserstoff	87,50	3,24	3,34
1	» Brom	978,31		
1	» Stickstoff	177,04		
4	» Sauerstoff	400,00		
1	Aeq. oxals. Bromanilin	2692,85.		

Diese Brombase bildet also merkwürdiger Weise wie das Anilin unter denselben Umständen das neutrale oxalsaure Salz, unter welchen man mit dem Chloranilin das saure Salz erhält.

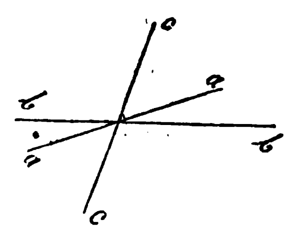
Chlorwasserstoffsaures Bromanilin.

$$Cl\,H,\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}N.$$

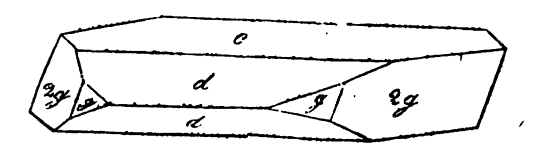
Dieses Salz, welches man durch directes Auflösen von Bromanilin in Chlorwasserstoffsäure erhält, krystallisirt beim Erkalten der siedend gesättigten Lösung in einer strahligen faserigen Masse

von Perlmutterglanz. Beim langsamen Verdampfen einer Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure, erhielt ich grofse, wohlausgebildete Krystalle.

Diese Krystalle gehören, nach der Bestimmung des Hrn. Dr. J. Müller, dem zwei- und eingliedrigen Krystallsysteme an.



Der Winkel, welcher durch die horizontalen Axen b und a gebildet wird, ist = 90°: die Axe c bildet mit der Axe a einen rechten, mit der Axe b einen schiefen Winkel.



Benennung der Flächen.

c	=	c	:	∞ a	:	∞ b
d	=	a	:	c	:	∞ b
g	=	a	:	b	:	∞ c
2 g	=	2 a	:	b	:	∞ c.

Gemessene Winkel.

2 g	:	2 g	128° 35′
d	:	d	80° 27′
2 g	:	c	74° 6′.

Die schiefe rhombische Säule 2 g ist durch die gerade Endfläche c so begränzt, dafs die Krystalle ein tafelförmiges Ansehen erhalten. Die spitzen Kanten der Säule sind durch die Flächen d und g abgestumpft. Die Flächen g kommen entweder gar nicht oder doch nur als kleine Dreieckchen vor.

Die Berechnung der gemessenen Winkel giebt folgendes Axenverhältnifs :

$$b : a : c = 1 : 0{,}989 : 0{,}843$$

und der Winkel zwischen den Axen c und b ist 72° 20'.

Mit diesem Salze ist das chlorwasserstoffsaure Chloranilin isomorph. Es gehört demselben Krystallsysteme an und wird durch dieselben Flächen gebildet. Doch ist der Habitus etwas verschieden, die Krystalle sind nämlich in der Richtung der Axe b weniger ausgedehnt, so dafs die horizontale Kante, in welcher sich die Flächen d schneiden, verschwindet, und die beiden Flächen d mit den beiden Flächen g eine vierseitige Spitze bilden. Der Säulenwinkel 2g : 2g ist hier = 127° 48' gefunden worden. Die Winkel lassen sich indessen bei diesem Salze nicht so gut messen, wie bei dem vorhergehenden.

Die Analyse des chlorwasserstoffsauren Bromanilins ergab folgendes Resultat :

1,1425 Grm. Salz gaben
0,798 „ Chlorsilber.

Dieser Bestimmung entspricht die Formel :

$$Cl\,H,\ C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Br \end{matrix} \right\} N,$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Bromanilin	2130,35	82,40	—
1 „ Chlorwasserstoffs.	455,15	17,60	17,71
1 Aeq. chlorwasserstoffs. Bromanilin	2585,50	100,00.	

Bromanilinplatinchlorid.

$$Cl\,H,\ C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Br \end{matrix} \right\} N + Cl_2\,Pt.$$

Es fällt beim Vermischen einer Auflösung der Basis in Chlorwasserstoffsäure mit Platinchlorid nieder und kann seinem äufseren Verhalten und Ansehen nach in keiner Weise von dem Platinsalze der entsprechenden Chlorbase unterschieden werden. Die bereits bei der Atomgewichtsbestimmung angeführte Analyse ergab einen Gehalt von 26,19 pC. Platin, woraus sich die Formel :

$$Cl\,H,\ C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Br \end{matrix} \right\} N + Cl_2\,Pt$$

berechnet, welche 26,22 pC. verlangt.

Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf Dibromisatin (Bibromisatin Erdmann, Bromisatinese Laurent).

F. Dibromanilin (Amabrophenise).

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} N$$

Bei der Destillation von Dibromisatin*) mit Kalihydrat geht

---

*) Das angewendete Dibromisatin war durch Uebergiefsen von Bromisatin mit Brom und längere Digestion damit im Sonnenlicht dargestellt worden. Die in Alkohol umkrystallisirte Substanz gab bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd folgende Resultate :

0,406 Grm. Substanz gaben :
0,4715 „ Kohlensäure und
0,047 „ Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

Kohle	31,62
Wasserstoff	1,28.

Die Formel :

$$C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} N\,O.$$

ebenfalls ein oelartiger Körper über, welcher in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Wascht man diese Krystallmasse mit Wasser, bis das in der letzten Periode der Destillation übergegangene Ammoniak entfernt ist und löst sie in siedendem Alcohol, so erhält man blendend weifse Krystalle.

a. Zusammensetzung des Dibromanilins.

Die Analogie gestattet einen ziemlich sicheren Schlufs auf die Zusammensetzung dieses Körpers. Ich habe mich daher begnügt, den Kohlenstoff und den Wasserstoff zu bestimmen.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Resultate erhalten :

0,2795 Grm. Substanz gaben :
0,2950 „ Kohlensäure und
0,0605 „ Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

Kohle	28,77
Wasserstoff	2,40.

entsprechend der Formel :

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} N$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

		Theorie.			Vers.
12 Aeq.	Kohle	900,00	29,06	—	28,77
5 „	Wasserstoff	62,50	2,01	—	2,40
2 „	Brom	1956,62			
1 „	Stickstoff	177,05			
1 Aeq.	Dibromanilin	3096,17			

verlangt :

Kohle	31,83
Wasserstoff	1,06.

b. Eigenschaften des Dibromanilins.

Ich habe sie bis jetzt nicht sehr sorgfältig studirt. Sie sind denen des Bromanilins in vieler Hinsicht ähnlich.

Die Krystalle dieses Körpers besitzen jedoch eine ganz andere Form. Er krystallisirt nicht in Octaëdern wie das Bromanilin, sondern in platten vierseitigen rhombischen Säulen von beträchtlicher Gröfse, welche leider keine Endflächen darbieten.

Die Base ist löslich in Weingeist, und krystallisirt beim Erkalten bis zum letzten Tropfen. Sie ist wenig löslich in siedendem Wasser, welches sich beim Erkalten trübt und allmälig feine kleine Nadeln absetzt. Die Krystalle der Base schmelzen zwischen 50° und 60° zu einem dunkeln Oele, welches häufig auch beim Abkühlen lange flüssig bleibt, durch Bewegung aber plötzlich zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Die Lösung der Base in Säuren färbt Tannenholz gelb, wie Anilin.

c. Verbindungen.

Auch diese habe ich bis jetzt nicht zum Gegenstande einer genaueren Untersuchung gemacht.

Ich will nur einige Beobachtungen erwähnen, welche mir zur Feststellung des chemischen Charakters des Dibromanilins wesentlich nothwendig scheinen.

Das Dibromanilin besitzt die Eigenschaften einer Basis, allein sein basischer Charakter ist viel weniger ausgesprochen als der des Bromanilins. Es löst sich in den Säuren auf und wird durch die Alkalien daraus wieder niedergeschlagen. Die Auflösung in Salzsäure giebt mit Platinchlorid den für die organischen Basen charakteristischen orangegelben krystallinischen Niederschlag. Es verbindet sich mit den Säuren zu krystallisirbaren Salzen, allein diese Verbindungen haben viel weniger Stabilität, als die Salze des Bromanilins.

Eine Auflösung der Base in siedender Chlorwasserstoffsäure

setzte beim Erkalten ein Salz ab, welches in palmzweigartigen Krystallen anschofs.

0,2313 Grm. dieser Krystalle gaben mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt:

0,1205 Grm. Chlorsilber, entsprechend

13,21 pC. Chlorwasserstoffsäure.

Diese Bestimmung führt zu der Formel:

$$Cl\,N,\ C_{12} \left.\begin{matrix} H_5 \\ Br_2 \end{matrix}\right\} N,$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

	Theorie.		Vers.
1 Aeq. Dibromanilin	3096,17	87,19	—
1 „ Chlorwasserstoffs.	435,15	12,81	13,21
1 Aeq. Chlorwasserstoffs. Dibromanilin	3551,32	100,00.	

Allein schon beim Auflösen dieser Verbindung in warmem Wasser wird sie zersetzt. Die Base scheidet sich aus und steigt in Gestalt farbloser Oeltropfen auf die Oberfläche. Diese geringe Beständigkeit der salzsauren Verbindung giebt sich auch zu erkennen, wenn man die Base in einem grofsen Ueberschusse von Salzsäure löst und die Flüssigkeit unter eine Glocke über Aetzkalk stellt. Nach einiger Zeit erhält man Krystalle, welche sich in Wasser nur wenig lösen und fast nur aus reiner Base bestehen. Die Elasticität der Chlorwasserstoffsäure ist also hinreichend, um die Affinität zwischen Säure und Base zu überwinden.

G. Tribromanilin (Amabrophenose).

$$C_{12} \left.\begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix}\right\} N$$

Diese Verbindung ist schon vor längerer Zeit von Fritzsche *) entdeckt und damals mit dem Namen *Bromaniloid* be-

---

*) Bullet. scient. de St. Pétersb. T. I. p. 30. 1843.

zeichnet worden. Er erhielt sie durch directe Behandlung von Anilin mit Brom. Sie bildet sich begreiflich eben so leicht durch die Einwirkung dieses Körpers auf Bromanilin oder Dibromanilin.

Ich habe diesen Körper aus dem Bromanilin dargestellt. Das salzsaure Salz dieser Base liefert mit Bromwasser einen weifslichen, in's Violette spielenden Niederschlag. Da sich die violette Farbe durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht verlieren wollte, so unterwarf ich die Verbindung mit Wasser der Destillation. Im Anfang der Destillation condensirten sich in der Vorlage prachtvoll glänzende schneeweifse Krystalle, gegen das Ende aber ging das violette Nebenproduct wieder über, welches sich auch jetzt durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht mehr entfernen liefs. Obgleich nun Eigenschaften und Bildungsweise über die Identität des fraglichen Körpers mit dem Bromaniloid keinen Zweifel liefs, so habe ich ihn dennoch verbrannt. Leider war die angewandte Substanz, wie bemerkt, nicht ganz rein, wefshalb der Kohlenstoff etwas zu hoch ausgefallen ist.

0,3305 Grm. Substanz gaben
0,2800 Grm. Kohlensäure und
0,0450 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

Kohle	23,10
Wasserstoff	1,51.

Die Formel :

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} N$$

verlangt :

Kohle	22,15
Wasserstoff	1,22.

Das Tribromanilin ist keine Basis mehr, sondern ein indifferenter Körper. Es verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren. Hinsichtlich seiner Eigenschaften verweise ich auf Fritzsche's Untersuchung.

Folgende Uebersicht vereinigt die Körper, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen.

Anilin Amaphenase	$C_{12}\ H_7\ N$

Substitution des Wasserstoffs durch Chlor.

Chloranilin Amachlophenese	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} N$
Dichloranilin Amachlophenise	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} N$
Trichloranilin Amachlophenose	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} N$

Substitution des Wasserstoffs durch Chlor und Brom.

Chlorodibromanilin Amachlobrophenose	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \\ Br_2 \end{matrix} \right\} N$

Substitution des Wasserstoffs durch Brom.

Bromanilin Amabrophenese	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Br \end{matrix} \right\} N$
Dibromanilin Amabrophenise	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} N$
Tribromanilin Ambrophenose	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} N$

Kann das Chlor die Rolle des Wasserstoffs in organischen Verbindungen übernehmen?

Die Isatingruppe ist ganz geeignet, über diese Frage einigen Aufschlufs zu gewähren.

Wir kennen in dem *Isatin* einen Körper, der durch die Einwirkung des Chlors ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff verliert, welche durch Chlor substituirt werden. Es entstehen *Chlorisatin* und *Dichlorisatin*. Diese drei Substanzen, das Isatin, das Chlorisatin und Dichlorisatin besitzen dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften. Durch den Ein-

tritt des Chlors an die Stelle des Wasserstoffs ist der Charakter des Isatins nicht geändert worden. Isatin, Chlorisatin und Dichlorisatin erleiden durch die Einwirkung anderer Stoffe dieselben Veränderungen.

Durch Behandlung mit Schwefelammonium sehen wir diese drei Körper durch Aufnahme eines Aequivalentes Wasserstoff sich in *Isatyd*, *Chlorisatyd* und *Dichlorisatyd* verwandeln. Durch geeignete Behandlung mit Schwefelwasserstoff kann der Sauerstoff derselben ganz oder theilweise eliminirt und durch Schwefel vertreten werden. In Berührung mit schwefligsauren Alkalien entstehen die *isatin-* und *chlorisatinschwefligsauren Salze*, eigenthümliche Verbindungen, in welchen der organische Körper auf besondere Weise mit der schwefligen Säure verbunden ist. Nicht minder gleich bleibt sich das Verhalten des Isatins und Chlorisatins gegen Ammoniak und gegen die Alkalien. Die Analogie ist besonders in dem Verhalten gegen die letzteren in hohem Grade charakteristisch. Bei gewöhnlicher Temperatur gehen diese Körper directe Verbindungen mit den Alkalien ein, aber schon unter dem Einflusse der Siedhitze verwandeln sie sich in *Isatinsäure* und *Chlorisatinsäure*, deren Analogie sich in keiner ihrer Verbindungen verläugnet. Beim Schmelzen endlich mit den Alkalihydraten sehen wir das Isatin sich in *Anilin* verwandeln und auch jetzt noch bei gleicher Behandlung des Chlorisatins, unter Umständen, die gewifs geeignet scheinen, das Chlor zu fixiren, sehen wir dieses Element in die neue Verbindung mit übertreten. Aus dem schmelzenden Kalihydrat, welches eine Quantität Kohle aus dem Chlorisatin in der Form von Kohlensäure festhält, destillirt das Chloranilin über und mit ihm alles Chlor, welches in dem Chlorisatin enthalten war. Auf die Analogie, welche zwischen der Chlorbase und dem Anilin obwaltet, habe ich in der vorstehenden Abhandlung häufig genug Gelegenheit gehabt, aufmerksam zu machen. Sie erstreckt sich nicht nur auf die Fundamentaleigenschaften beider Substanzen und ihrer Verbindungen mit den

Säuren, sie macht sich selbst noch in den Zersetzungsproducten geltend. Durch die Einwirkung des Broms auf Anilin bildet sich Tribromanilin,

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} N$$

durch Behandlung der Chlorbase mit Brom erhalten wir Chlorodibromanilin,

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \\ Br_2 \end{matrix} \right\} N$$

welches in keiner Weise hinsichtlich seiner Eigenschaften und seines Charakters von der vorhergenannten Verbindung unterschieden werden kann. Der einzige Unterschied der beiden Verbindungen besteht darin, dafs in dem zweiten Körper das Chlor mit in das abgeleitete Product übergegangen ist.

Die in dem Vorhergehenden beleuchteten Thatsachen in ihrer Gesammtheit aufgefafst, scheinen mir keiner mehrfachen Auslegung fähig zu seyn. Sie scheinen mir auf eine unzweifelhafte Weise darzuthun, dafs das Chlor oder Brom unter Umständen die Rolle des Wasserstoffs in einer organischen Verbindung zu übernehmen vermag.

Es ist eine andere Frage, ob eine jede organische Verbindung fähig ist, an die Stelle ihres Wasserstoffs Chlor oder Brom aufzunehmen, es ist ferner eine Frage, ob organische Körper, welche wir ein oder zwei Aequivalente Wasserstoff gegen Chlor oder Brom ohne wesentliche Modification ihrer Fundamentaleigenschaften austauschen sehen, ihren ganzen Wasserstoffgehalt durch Chlor oder Brom vertreten lassen können, ohne dafs sich diese Eigenschaften ändern.

Zur definitiven Entscheidung dieser Fragen ist noch eine grofse Anzahl von Untersuchungen nöthig.

Aus den Versuchen, welche im Vorhergehenden mitgetheilt worden sind, scheint jedoch hervorzugehen, dafs das Chlor in den Verbindungen, in welchen es den Wasserstoff ersetzt,

seinen ursprünglichen elektronegativen Charakter mit hineinnimmt und dafs dieser Charakter sich der Verbindung selbst in dem Verhältnisse mehr aufdrückt, als sich die Anzahl der durch Chlor oder Brom vertretenen Wasserstoffaequivalente vermehrt.

Das zusammengesetzto Atom Anilin C_{12} H_7 N besitzt in Folge der eigenthümlichen Ordnungsweise seiner Bestandtheile die Fähigkeit, sich mit einer Säure zu verbinden.

In dieses zusammengesetzte Atom tritt ein Aequivalent Brom ein, es bildet sich *Bromanilin*. Dieser Körper besitzt wie das Anilin die Fähigkeit, sich mit Säuren zu vereinigen, allein seine basischen Eigenschaften sind schwächer, als die des Anilins. Eine Menge von Metalloxyden, welche das Anilin mit Leichtigkeit aus ihren Lösungen niederschlägt, werden von der Brombase nicht mehr gefällt, das Bromanilin ist eine weniger starke Base als das Anilin. Durch den Eintritt des elektronegativen Bromaequivalentes ist der basische Charakter des ursprünglichen Systems geschwächt worden.

Ein neues Bromaequivalent tritt ein, es entsteht *Dibromanilin*. Schon im Vorhergehenden erwähnte ich die Leichtigkeit, mit welcher sich die Salze dieser Base zerlegen, was offenbar darauf hinweist, dafs der basische Charakter des Anilins durch den vermehrten Eintritt des Broms von Neuem vermindert worden ist.

In dem Tribromanilin endlich haben sich die elektronegativen Eigenschaften der eingetretenen Bromaequivalente mit dem elektropositiven Charakter, welcher dem ursprünglichen Systeme angehörte, in's Gleichgewicht gesetzt.

Es wäre denkbar, dafs durch weitere Zufuhr von Chlor ein Körper von sauren Eigenschaften gebildet würde.

Wir haben in der anorganischen Chemie die Verbindungen mancher Metalle mit Sauerstoff, welche entfernt ein ähnliches Verhalten zeigen, ich sage entfernt, weil hier von einer Substitution nicht die Rede ist. Das *Manganoxydul* ist eine starke

Salzbase, während in dem sauerstoffreicheren *Manganoxyd* der basische Charakter mehr in den Hintergrund tritt. *Manganhyperoxyd* verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren. Durch Hinzutreten von noch mehr Sauerstoff bilden sich *Mangan-* und *Uebermangansäure.*

Nur mit grofser Zurückhaltung wage ich mich über diese Fragen auszusprechen. Nichts ist gefährlicher, als sich zu allgemeinen Schlüssen erheben zu wollen, ohne eine Masse von Thatsachen unter den Füfsen zu haben.

Das Bromanilin und Dibromanilin besitzen, obwohl in vermindertem Grade, die Fundamentaleigenschaften des Anilins, sie sind Basen. Das Tribromanilin ist neutral, der ursprüngliche Charakter des Anilins ist darin vollkommen verschwunden. Allein das Tribromanilin wurde auf eine ganz andere Weise erzeugt als die beiden Brombasen. Man könnte den Einwurf machen, dafs in diesem Körper die Ordnungsweise der Atome, wie sie ursprünglich in dem System Anilin herrschte, nicht mehr besteht. Mann könnte denken, dafs ein Körper existire von derselben Zusammensetzung wie das Tribromanilin, ein Körper also von der Formel :

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} N$$

welcher noch mit basischen Eigenschaften begabt ist. Ein solcher Körper würde sich bilden durch Destillation von Tribromisatin

$$C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} N O_4$$

mit Kalihydrat.

Das Tribromisatin ist aber bis jetzt unbekannt. Es müssen also weitere Untersuchungen angestellt werden, um diese Frage zur Entscheidung zu bringen.

Indem ich diese Abhandlung schliefse, will ich noch einer Verbindung gedenken, welche aus dem Anilin entsteht und der Beachtung der Chemiker würdig zu seyn scheint.

Sie erzeugt sich, wenn man einen Strom von Cyansäurehydrat (erhalten durch Destillation der Cyansäure) in wasserfreies Anilin einleitet. Die Flüssigkeit erwärmt sich beträchtlich und erstarrt nach dem Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, sie lösen sich in siedendem Alkohol und schiefsen aus dieser Flüssigkeit in weifsen glänzenden Blättchen an. Dieser Körper enthält keine Cyansäure und kein Anilin mehr, man kann ihn mit Chlorwasserstoffsäure und Kali ohne Zersetzung erhitzen; er ist eine Art Harnstoff, in welchem das Ammoniak durch Anilin vertreten ist. Ich hatte gehofft, dafs dieser Körper basische Eigenschaften besäfse, dafs er sich mit der Salpetersäure und Oxalsäure, dem Harnstoff ähnlich, zu krystallisirbaren Salzen verbände, allein seine Eigenschaften sind ganz andere.

Ich werde auf dieses Zersetzungsproduct des Anilins in einer besondern Abhandlung ausführlich zurückkommen.

Ueber die wahre Zusammensetzung des Chlorindatmits;

von Dr. *August Wilhelm Hofmann*,

Assistent am chemischen Laboratorium in Giefsen.

In meiner Abhandlung „über Metamorphosen des Indigo's" habe ich unter dem Namen Trichloranilin einen Körper beschrieben, welcher als Anilin betrachtet werden kann, in dem 3 Aequivalente Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Chloraequivalenten vertreten sind.

$$\text{Anilin } C_{12} \; H_7 \; N.$$

$$\text{Trichloranilin } C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} N$$

Schon vor anderthalb Jahren hatte ich die Bildung dieses Stoffes durch die Einwirkung des Chlors auf Anilin *) beobachtet, damals aber nur so wenig davon erhalten, dafs ich mich begnügen mufste, vermuthungsweise meine Meinung darüber zu äufsern. Später fand ich, dafs dieselbe Substanz sich auch durch Behandlung von Chloranilin mit Chlor erzeugt. Aber auch auf dem letztgenannten Wege erhält man nur eine geringe Ausbeute dieses Körpers. Es war mir — aller Mühe ungeachtet — nicht möglich, mehr als zu einer Verbrennung zu gewinnen, und diese Verbrennung**) lieferte leider einen Ueberschufs an Kohlenstoff.

So fest ich nun auch von der Wahrheit der gegebenen Formel überzeugt war — die Bildungsweise des Körpers, die vollkommene Analogie mit dem Tribromanilin und Chlorodibromanilin leisten, abgesehen von der angeführten Analyse, hinlängliche Bürgschaft dafür, — so schienen mir dennoch bessere Zahlen wünschenswerth, um die Zusammensetzung des Trichloranilins über jeden Zweifel zu erheben.

Diese besseren Zahlen gedachte ich Anfangs durch eine Wiederholung der Darstellung und Analyse zu erlangen, bis ich fand, dafs sie auf einem viel bequemeren Wege erhalten werden konnten.

Zu dem Ende mufs ich hier einiger Resultate gedenken, welche Erdmann bei seinen vortrefflichen Untersuchungen über den Indigo erhalten hat.

Wenn man in Wasser zertheilten Indigo mit Chlor behandelt, so verwandelt sich derselbe bekanntlich nach und nach in eine rostgelbe Masse, welche ein Gemenge verschiedener Substanzen ist. Mit Wasser der Destillation unterworfen, bleibt in der Retorte *Chlorisatin* und *Dichlorisatin* zurück, während sich

---

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLVII. S. 68.

**) Ebendaselbst Bd. LIII S. 36.

mit den Wasserdämpfen ein Körper verflüchtigt, welchen Erdmann *) *Chlorindopten* genannt hat. Dieser Körper enthält nach Erdmann *keinen Stickstoff;* derselbe stellte folgende Formel für ihn auf:

$$C_{32}\ H_8\ Cl_8\ O_4.$$

Durch spätere Versuche überzeugte sich Erdmann indessen, dafs sich das Chlorindopten durch Destillation mit Kali oder kohlensaurem Kali in *zwei* Producte trennen läfst, in einen neutralen Körper, welcher übergeht, und eine Säure, welche mit dem Kali in der Retorte vereinigt bleibt. Letztere ist Chlorindoptensäure (Chlorophenissäure Laurent's), ersteren nennt Erdmann *Chlorindatmit* und giebt dafür die Formel:

$$C_{12}\ H_4\ Cl_8\ O_2.$$

Woher kommt dieser Körper? In welcher Beziehung steht er mit anderen Gliedern der Indigo- oder der Phenylreihe? Unter den mannichfaltigen Abkömmlingen des Indigo's, welche uns die Untersuchungen Erdmann's und Laurent's kennen gelehrt haben, steht das Chlorindatmit vereinzelt da, wie ein verlorener Posten.

Indem ich die Eigenschaften, welche Erdmann dem *Chlorindatmit* zuschreibt, mit denen verglich, welche ich am *Trichloranilin* beobachtet hatte, schien es mir in hohem Grade wahrscheinlich, dafs das Chlorindatmit mit dem Trichloranilin identisch sey. Die Eigenschaften beider Körper stimmen in der That vollkommen mit einander überein und auch die Bildungsweise ist aufserordentlich ähnlich. Die Erzeugung des Trichloranilins sowohl als des Chlorindatmits ist mit einem gleichzeitigen Auftreten von Chlorindoptensäure verbunden.

Erdmann hat die Kohle, den Wasserstoff und das Chlor in dem Chlorindatmit bestimmt. Seine Zahlen stimmen vollkommen

---

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIX. p. 334.

mit der Zusammensetzung des Trichloranilins. Zur Vergleichung stelle ich die theoretischen Zahlen dieser Substanz mit den analytischen Resultaten Erdmann's zusammen :

Analyse des Chlorindatmits		Zusammensetzung des Trichloranilins	
Kohle	36,42 *)	Kohle	36,66
Wasserstoff	2,23	Wasserstoff	2,03
Chlor	53,58	Chlor	54,09
Verlust **)	7,77	Stickstoff	7,22
	100,00.		100,00.

Erdmann hat das Chlorindatmit *nicht* auf Stickstoff untersucht, weil er in dem Chlorindopten keinen gefunden hatte. Wäre das Chlorindopten eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Chlorindoptensäure und Chlorindatmit, so würde, letzteren Körper stickstoffhaltig vorausgesetzt, eine solche Verbindung 3,61 pC. Stickstoff enthalten, eine Quantität, welche nicht hätte übersehen werden können. Nun enthält aber das mit dem Namen Chlorindopten bezeichnete Gemenge keineswegs gleiche Aequivalente seiner Bestandtheile, sondern eine ungleich gröfsere Menge von Chlorindoptensäure, wodurch der Stickstoffgehalt desselben auf eine sehr unbedeutende Gröfse reducirt werden mufste und der Beobachtung leicht entgehen mochte, während Kohle und Wasserstoff auf der andern Seite sich nicht wesentlich ändern konnten, da Chlorindoptensäure und Trichloranilin nahezu dieselben Quantitäten enthalten.

Um diese Frage durch den Versuch zu entscheiden, behandelte ich ein viertel Pfund reducirten Indigo's — in Wasser vertheilt — nach Erdmann's Methode mit Chlor. Trotzdem, dafs die Operation im Sonnenlichte vorgenommen wurde, hatte sich der Indigo erst nach drei oder vier Tagen in das braungelbe Gemenge verwandelt. Die ganze Masse wurde sammt der Flüs-

*) Umgerechnet auf C = 75.
**) Von Erdmann als Sauerstoff berechnet.

sigkeit in eine Retorte gebracht und über freiem Feuer destillirt. In der Vorlage verdichtete sich eine gelbliche krystallinische Masse, welche auf dem übergegangenen salzsäurehaltigen Wasser schwamm. Das Destillat wurde nunmehr mit Kalilauge übersättigt, — wodurch es eine dunkele Farbe annahm, indem sich ein Theil der krystallinischen Masse auflöste — und von neuem destillirt. Beim gelinden Erwärmen der Retorte entwickelte sich aus dieser Flüssigkeit ein Dampf, der sich in dem Retortenhalse in weifsen, zolllangen, haarfeinen Krystallen condensirte, welche, sobald die Flüssigkeit in's Sieden gerieth, mit den Wasserdämpfen in Gestalt eines farblosen Oeles in die Vorlage übergingen und dort wieder krystallinisch erstarrten. Die Krystalle wurden abfiltrirt und getrocknet.

Die Untersuchung drehte sich jetzt nur noch um die Frage, ob das auf diesem Wege dargestellte Chlorindatmit stickstoffhaltig sey oder nicht.

Indem ich den Dampf des Chlorindatmits über schmelzendes Kalium leitete, erzeugte sich eine grofse Menge Cyankaliums. Beim Uebergiefsen der geschmolzenen Masse mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte sich eine reichliche Quantität Blausäure; in ihrer wässerigen Lösung entstand durch eine Mischung von Eisenoxyd- und Oxydulsalz ein graubrauner Niederschlag, der beim Uebergiefsen mit Chlorwasserstoffsäure die reine Farbe des Berlinerblaus annahm.

Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelte sich eine reichliche Menge Ammoniak.

Das Chlorindatmit enthält demnach Stickstoff.

Aus dem Vorhergehenden ergeben sich verschiedene Folgerungen:

1) *Der Körper, welcher durch die Einwirkung des Chlors auf Anilin und Chloranilin entsteht, ist in der That nach der Formel:*

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} N$$

zusammengesetzt.

2) *Das Chlorindatmit Erdmann's ist nichts anderes als Trichloranilin.*

3) *Der Name Chlorindopten bedeutet nur ein willkürliches Gemenge von Chlorindoptensäure mit Trichloranilin.*

Die Bildung des Trichloranilin durch Einwirkung des Chlors auf Indigo kann in keiner Weise befremden. Die Umwandlung des Indigos in Pikrinsalpetersäure, in Chlorindoptensäure, in Anilin, beweist hinlänglich, dafs in diesem Körper die Bedingungen zur Erzeugung aller Glieder der Phenylreihe vorbereitet sind. Die Wirkung des Kalis und Chlors auf Indigo sind in dieser Beziehung wesentlich dieselben. Sie unterscheiden sich nur in so fern, als im ersten Falle ein reines Oxydationsproduct erhalten wird, während im zweiten eine Anzahl Wasserstoffaequivalente dieses Oxydationsproductes durch das Oxydationsmittel selbst — das Chlor — substituirt wird. In dem einen Falle bildet sich Anilin, in dem andern Trichloranilin. Die neuesten Beobachtungen von Cahours *), welchem es gelungen ist, durch geeignete Behandlung mit Kalihydrat *Salicylsäure* aus dem Indigo zu erhalten, zeigen, dafs sich auch die der Chlorindoptensäure entsprechende chlorfreie Verbindung, das Phenylhydrat aus dem Indigo darstellen läfst.

Bei seinen Versuchen über die Einwirkung des Broms auf Indigo, erhielt Erdmann **) auf eine ganz analoge Weise neben Bromisatin und Dibromisatin, das Bromindopten, welches sich durch Destillation mit Kali in Bromindoptensäure und Bromindatmit zerlegte. Erdmann hat das Bromindatmit nicht analysirt, allein es braucht kaum bemerkt zu werden, dafs dieser Körper nichts anderes ist als Tribromanilin (Bromaniloid Fritzsche)

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} N.$$

*) Compt. rend. T. XIX. p. 431.

**) Journ. für prakt. Chem. Bd. XIX S. 358.

Ueber die thierische Wärme;

von *Justus Liebig.*

Vorgetragen in dem Vereine hessischer Aerzte in Darmstadt.

Wenn man die Sauerstoffmenge bestimmt, welche ein Thier in einer gegebenen Zeit in dem Athmungsprocesse verzehrt, wenn man berechnet, wie viel Wärme dieser Sauerstoff entwickelt haben würde, wenn er direct mit Kohlenstoff zu Kohlensäure und mit Wasserstoff zu Wasser, in den ausgemittelten Verhältnissen sich verbunden hätte und diese Wärmemenge mit derjenigen vergleicht, welche das Thier in der nämlichen Zeit an die Umgebung abgiebt, so zeigt sich ein grofser Unterschied.

Setzt man die von dem Thier abgegebene Wärmemenge gleich 100, so steht die dem (in Kohlensäure und Wasser übergegangenen) Sauerstoff zukommende Wärmemenge, nach den Versuchen von Dulong und Despretz in folgendem Verhältnifs zu dieser Zahl:

	Minimum		Maximum
Dulong	69	—	80
Despretz	74	—	90

Nach diesen Zahlen entwickelt also der thierische Körper $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ Wärme mehr, als derselbe bei der Annahme abgeben dürfte, dafs die Verbindung des Sauerstoffs mit gewissen Bestandtheilen des Thierkörpers und sein Uebergang in Kohlensäure und Wasser die einzige und Hauptquelle der freiwerdenden Wärme sey. Auf diese Versuche hin haben die Physiologen und viele Chemiker in dem Organismus des Thiers noch eine andere Wärmequelle angenommen, welche neben dem eingeathmeten Sauerstoff die Temperatur des Thiers erhalte.

Ich werde in dem Folgenden darthun, dafs die Voraussetzung der Existenz einer, nach den bekannten physikalischen Gesetzen unerklärlichen Ursache von Wärmebildung im Thier-

körper den positivsten Thatsachen widerspricht und zeigen, dafs der Wärmeverlust, den ein Thier erleidet, zu dem Sauerstoffverbrauch in der nämlichen Zeit in einem geraden Verhältnisse steht und dafs die von dem Thier abgegebene Wärmemenge derjenigen genau gleich ist, welche der Sauerstoff, den das Thier verzehrt, entwickelt, wenn man ihn direct in Kohlensäure und Wasser verwandelt.

Die Kenntnifs der Anzahl Wärmegrade, welche ein bekanntes Gewicht Wasser in Folge der Verbrennung eines gegebenen Gewichtes Kohlenstoff und Wasserstoff, oder in Folge des Uebergangs eines gegebenen Volums Sauerstoff in Kohlensäure und Wasser empfängt, ist die Grundlage der Berechnung der Wärmenge, welche in dem Respirationsprocefs dem Uebergange des aufgenommenen Sauerstoffs in Kohlensäure und Wasser zugeschrieben werden mufs.

Der Körper, dessen Verbrennungswärme bestimmt werden soll, wird in einem metallenen Gefäfse verbrannt, welches von allen Seiten mit einem bekannten Gewicht Wasser umgeben ist, das Gewicht des Körpers und die Temperatur und das Gewicht des Wassers vor und nach dem Versuche sind bekannt, und es läfst sich aus der Zunahme der Temperatur leicht berechnen, um welche Anzahl von Wärmegraden das Wasser und der Kasten zu Ende des Versuches zugenommen hat. Die in einer gegebenen Zeit von einem Thier an die Umgebung abgegebene Wärmemenge wird durch ein vollkommen gleiches Verfahren ausgemittelt. Das Thier sitzt in einem metallenen Gefäfse, welches mit Wasser von bekannter Temperatur und bekanntem Gewichte umgeben ist. Die Anzahl der Wärmegrade, welche das Wasser empfangen hat, läfst sich mit Genauigkeit ermitteln und durch die Bestimmung der in der nämlichen Zeit erzeugten Kohlensäuremenge, so wie des Verlustes an Sauerstoff, den die Luft erlitten oder des Sauerstoffgases, den das Thier verzehrt hat, ohne Kohlensäurebildung, hat man alle Daten, welche nothwendig sind, um in Zahlen auszu-

drücken, wie viel Wärmegrade durch den Uebergang des Sauerstoffs in Kohlensäure und Wasser in dem Thierkörper erzeugt und an die Umgebung abgegeben wurden, denn man weifs ja durch die directe Bestimmung der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, wie viel Wärmegrade einem bekannten Gewicht oder Volumen erzeugter Kohlensäure entsprechen, und wie viel Wärmegrade von einem bekannten Gewicht oder Volumen Sauerstoff bei seinem Uebergange in Wasser entwickelt werden.

Wenn wir Kohlenstoff und Wasserstoff in einem geeigneten Apparate mit Sauerstoff verbinden, so empfängt die Umgebung eine gewisse Anzahl von Wärmegraden; es handelt sich jetzt um die Frage, ob eine gegebene Gewichtsmenge Kohlenstoff und Wasserstoff *direct* verbrannt mehr Wärme oder weniger Wärme liefert als *indirect*, wenn sich ein gleiches Gewicht beider, z. B. in dem Thierkörper, in Kohlensäure und Wasser verwandelt? Die Versuche von Dulong und Despretz haben die letztere Frage bejaht; nach ihnen entwickelt eine gegebene Kohlenstoff- und Wasserstoffmenge $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ mehr Wärme, wenn sie im Thierkörper in Sauerstoffverbindungen übergeht, als bei ihrer directen Verbrennung.

Die zur Bestimmung der thierischen Wärme und der Verbrennungswärme angewendeten Apparate sind dem Principe ihrer Construction nach dieselben, die Fehlerquellen kann man demgemäfs als gleich annehmen, und es ist unter diesen Umständen nicht zu verwundern, dafs man diesen Versuchen einen so hohen Werth beilegt.

Ich bin weit entfernt, den Werth, den sie für uns als positive Erfahrungen haben müssen, herabzusetzen, allein ich glaube es für eine grofse Uebereilung halten zu dürfen, wenn man auf diese Resultate hin sich berechtigt hielt, auf eine neue Wärmequelle zu schliefsen, die mit den physikalischen und chemischen Versuchen der Wärmebildung und Entwickelung nichts gemein hat, denn bis zu diesem Schlusse bleiben noch eine Menge

Fragen zu lösen, vor deren Beantwortung demselben alle Grundlagen abgingen.

Es ist klar, dafs wenn die Anzahl Wärmegrade, welche ein gegebenes Volum Sauerstoff entwickelt, wenn es direct in Kohlensäure und Wasser übergeht, nicht gleich, sondern kleiner ist als die Anzahl von Wärmegraden, welche dieses nämliche Sauerstoffquantum entwickelt, wenn es indirect in dem Leibe eines Thieres sich mit Kohlenstoff zu Kohlensäure, oder mit Wasserstoff zu Wasser verbindet, so war der nächste Schlufs doch offenbar der, dafs die Wärmemenge, welche eine Wasserstoff und Kohlenstoff enthaltende Verbindung (ein Bestandtheil des Thierkörpers) bei ihrer Oxydation zu Kohlensäure und Wasser entwickelt, gröfser ist, als die Wärmemenge, welche bei der Verbindung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs für sich als Elemente frei wird.

Wenn der Beweis geliefert worden wäre, dafs die Verbrennungswärme einer animalischen Verbindung gleich oder nicht gröfser ist, als wie die seiner verbrennlichen Bestandtheile, so würde aus den Resultaten von Dulong und Despretz als zweiter Schlufs sich haben ergeben müssen, dafs die von beiden ihrer Rechnung zu Grunde gelegte Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit einem Fehler behaftet war.

Beide Schlüsse finden in der Beurtheilung der Versuche von Dulong und Despretz ihre Anwendung.

Dulong hatte nämlich in seiner Berechnung der Wärmemengen, welche auf Kosten des in Kohlensäure und Wasser übergehenden Sauerstoffs in dem Respirationsprocefs erzeugt werden, die Bestimmungen von Lavoisier und Laplace zu Grunde gelegt, nach welcher 1 Gewichtstheil Wasserstoff 285 Gewichtstheile und 1 Gew. Kohlenstoff 96,5 Th. Eis von 0° bei ihrer Verbrennung zu Wasser und Kohlensäure, in eben so viel flüssiges Wasser von 0° verwandeln.

Da man nun zu der Zeit annahm, dafs beim Schmelzen von

1 Gewichtstheil Eis so viel Wärme gebunden wird, als 1 Gewichtstheil Wasser von 75° enthält, so ist klar, dafs 285 Theile Eis so viel Wärme zum Schmelzen bedürfen, als wie 285 Theile Wasser von 75° enthalten, im Ganzen also 285 × 75 = 21375° Wärme; in gleicher Weise berechnet sich nach Lavoisier und Laplace die Verbrennungswärme von 1 Gew. Kohlenstoff nach der obigen Menge des dadurch geschmolzenen Eises zu 7237°. Da nun in 1 Litre (oder 1000 Kubikcentimeter) Kohlensäure 0,5404 Grm. Kohlenstoff enthalten sind und dieses Gewicht Kohlenstoff hiernach bei seiner Verbrennung 3911,2° Wärme entwickelt, so viel Wärme also, wie nöthig ist, um die Temperatur von 3911,2 Grm. Wasser um 1 Grad zu erhöhen, so liefs sich in Dulong's Versuchen leicht aus der Anzahl der Kubikcentimeter kohlensaurem Gas, die sich in der Luft befanden, welche das Thier ausgeathmet hatte, die Anzahl der Wärmegrade berechnen, welche das umgebende Wasser durch die Bildung der Kohlensäure hätte empfangen müssen.

Bei seinem Uebergange in Wasser verbindet sich 1 Litre Sauerstoffgas (= 1,4410 Grm.) mit 0,1802 Grm. (= 2 Litre) Wasserstoffgas, und es werden, nach Lavoisier und Laplace, hierbei 3851° Wärme frei. Es ist klar, dafs 1000 Kubikcentimeter Sauerstoff, welche in dem Respirationsprocefs verschluckt werden, bei der Annahme, dafs er Wasser gebildet habe, 3851° Wärme entsprechen.

Dieses sind die Grundlagen der Berechnung über die Verbrennungswärme in den Versuchen von Dulong gewesen. Was seine Annahme betrifft, dafs der Sauerstoff, welcher in der Respiration absorbirt wurde, ohne Kohlensäure zu bilden, mit Wasserstoff sich zu Wasser vereinigt habe, so läfst sich dagegen kein Zweifel erheben, in so fern der Organismus aufser Kohlenstoff und einer sehr kleinen Menge Schwefel, kein anderes Element enthält, welches fähig ist, sich mit Sauerstoff zu verbinden.

Wir wissen nun jetzt mit der gröfsten Gewifsheit, dafs die

Angaben der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und Wasserstoffs von Lavoisier und Laplace, berechnet nach der damals angenommenen latenten Wärme des Wassers, unrichtig sind, denn diese beträgt nicht 75°, sondern nach den neuesten Bestimmungen von Regnault, die durch Prevostaie bestätigt sind, 79°, also für jedes Pfund geschmolzeoes Eis 4 Grade mehr. Diefs macht für 1 Gewichtstheil Wasserstoff 1140° Wärme, und für 1 Gewichtstheil Kohlenstoff 386° Wärme mehr aus.

Es ist klar, dafs die Zahlen, welche Dulong in seinem Versuchen für die Wärmemenge angiebt, welche auf Kosten der Kohlensäure- und Wasserbildung in dem Respirationsprocefs erzeugt wird, berichtigt nach den neueren Bestimmungen der latenten Wärme, um $^1/_{10}$ erhöht werden müssen.

Despretz legte seinen Berechnungen über die animalische Wärme seine eigenen Bestimmungen über die Verbrennungswärme zu Grunde; er fand, dafs 1 Gewichtstheil Kohlenstoff 7815° und 1 Gewichtstheil Wasserstoff 23640° Wärme entwickelt. Nach späteren Versuchen *) giebt er für die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs die Zahl 7912°, für die des Wasserstoffs 20624° an; die letztere steht in zu grofsem Widerspruch mit seiner früheren, so wie mit den Versuchen von Lavosier, als dafs man sie für richtig halten könnte. Was die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs betrifft, so ist die Zahl 7912 der berichtigten Verbrennungswärme, welche Lavoisier gefunden hatte (7623) so nahe, als sich in Versuchen dieser Art nur erwarten läfst.

In der Zwischenzeit sind nun aus dem Nachlasse Dulong's die Resultate bekannt geworden, welche derselbe in directen Bestimmungen der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und Wasserstoffs erhalten hat **); durch diese scheint die Frage

---

*) Annal. der chim. et de phys. 2 sér. T. XXXVII p. 180.

**) Compt. rend. T. VII p. 871.

über den Ursprung der thierischen Wärme ihrer Lösung so nahe als möglich gebracht worden zu seyn.

Dulong fand, dafs 1 Litre Wasserstoff bei 0° und 0,76m beim Verbrennen folgende Wärmeeinheiten giebt:

3120 ; 3118 ; 3108 ; 3111,3 ; 3075.

Darnach entwickelt also 1 Litre Sauerstoff bei seinem Uebergang in Wasser (bei seiner Verbindung mit 2 Litre Wasserstoff)

6240 ; 6236 ; 6217 ; 6222,6 ; 6150,6

Wärmeeinheiten, und es berechnet sich hiernach die Wärmemenge, welche 1 Gewichtstheil Wasserstoff entwickelt, zu 34743°; der Unterschied dieser Zahl von der Lavoisier's und Laplace's (21375), die Dulong seinen Berechnungen über die thierische Wärme zu Grunde legte, ist aufserordentlich grofs; nimmt man an sie sey richtig, so müfste offenbar die Anzahl der Wärmegrade, welche in Folge der Wasserbildung freigeworden sind, in seinen Berechnungen für jedes Litre des verschwundenen Sauerstoffes um 2362° höher angenommen werden.

An der Richtigkeit dieser Zahl läfst sich aber nicht zweifeln; diese Angaben sind nämlich von Hefs geprüft worden, und es hat sich in der That in seinen Versuchen ergeben, dafs 1 Litre Wasserstoffgas von 0° und 0,76m Druck im Mittel von fünf Versuchen 3114 Wärmeeinheiten liefert, eine Zahl, die mit dem Mittel von Dulong's Bestimmungen übereinstimmt; sie ist beiläufig bemerkt, noch etwas niedriger als wie Crawford gefunden hatte.

Man kann also nach diesen übereinstimmenden Versuchen als ausgemacht ansehen, dafs 1 Gewichtstheil Wasserstoff bei seiner Verbindung mit Sauerstoff 34743 bis 34792 Wärmegrade entwickelt.

Was die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs betrifft, so sind wir weit entfernt, darüber dieselbe Gewifsheit zu haben, wie über die des Wasserstoffs.

Reiner Kohlenstoff (Diamant) ist für diese Zwecke niemals angewendet worden, sondern nur Holzkohle (Dulong), oder

*) Poggend. Annal. Bd. LIII S. 500.

weifsgeglühte Zuckerkohle (Despretz). Beide sind keineswegs als reiner Kohlenstoff anzusehen. Die Holzkohle enthält Asche, sie enthält wechselnde Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff, die weit reinere Zuckerkohle enthält nach den Bestimmungen von Marchand und Erdmann nach dem Weifsglühen, noch 0,6 pC. Wasserstoff und 3,1 pC. Sauerstoff, nach nochmaligem Gebläsfeuer 0,2 pC. Wasserstoff und 0,5 Sauerstoff. Eine grofse Schwierigkeit in der Bestimmung der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs liegt in der Schwerentzündlichkeit der einigermafsen reinen Kohlensorten. Innerhalb des Apparates der zur Aufnahme der entwickelten Wärme bestimmt ist, darf die Kohle bis zum Anzünden nicht erhitzt werden, und aufserhalb zum Glühen gebracht, verbrennt ein Theil davon, ehe sie in den Apparat gelangt. Alle diese Bestimmungen sind defshalb nur Annäherungen und die erhaltenen Zahlen jedenfalls kleiner, als wie sie hätten ausfallen sollen.

Nach Despret ist die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs 7912°.

Nach Dulong's älteren Versuchen, worin er sich einer minder reinen Kohle (Holzkohlecylinder) bediente, ist sie kleiner; nach seiner neuesten ist die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs auf 1 Liter Kohledampf berechnet

8009 ; 7540 ; 8040 ; 7843 Wärmeeinheiten.

Im Mittel : 7858.

Die Chemiker sind bekanntlich über das Gewicht eines Liters Kohledampf nicht einig; das Gewicht Kohlenstoff, welches in 1 Liter Kohlensäuregas enthalten ist, beträgt 0,5404 Grm. Wenn man nun annimmt, so wie diefs von Berzelius und den meisten deutschen Chemikern geschieht, dafs diese Kohlenstoffmenge das Gewicht eines halben Liters Kohlenstoffdampf ausdrückt, so wiegt ein Liter Kohlenstoffdampf 1,0808 Grm., und diese 1,0808 Kohlenstoff entsprechen alsdann nach Dulong's Bestimmung 7858 Wärmeeinheiten.

Die meisten französischen Chemiker nehmen an, dafs die Kohlenstoffmenge in einem Liter Kohlensäure das Gewicht eines ganzen Liters Kohlenstoffdampf ausdrücke, und es ist jetzt, nach Dulong's Tode, kaum zu entscheiden, ob sich die Zahl der Wärmeeinheiten, die nach ihm einem Liter verbrennendem Kohlenstoffdampf entsprechen, auf 0,5404 Grm. oder auf 1,0808 Grm. Kohlenstoff beziehen. Die letztere Zahl als das Gewicht eines Liters angesehen, berechnet sich daraus die Verbrennungswärme für 1 Gewichtstheil Kohlenstoff zu 7270, nach der andern zu 14540. In dem einen Fall nähert sich die Bestimmung Dulong's den Bestimmungen von Lavoisier, Laplace und Despretz nach der andern ist die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs weit höher. Aus den Bestimmungen Dulong's der Verbrennungswärme mehrerer Verbindungen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, wie die des ölbildenden Gases, Aethers und Alkohols, scheint indessen hervorzugehen, dafs die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs jedenfalls höher ist als wie die Zahl 7270, die derselbe durch directe Verbrennung von Kohlencylindern erhalten hat.

Wir haben allen Grund zu glauben, dafs die Verbrennungswärme einer Verbindung, die aus mehreren verbrennlichen Elementen zusammengesetzt ist, nicht höher seyn kann, als die Wärmemenge, welche das gleiche Gewicht dieser verbrennlichen Elemente für sich entwickelt, indem sich voraussetzen läfst, dafs in Folge des Zusammentretens dieser Elemente zu der verbrennlichen Verbindung Wärme bereits entwickelt worden sey. Es zeigt sich aber im Gegentheil, dafs (mit der einzigen Ausnahme des Sumpfgases, auf welche um so weniger Gewicht gelegt werden kann, da wir kein Verfahren kennen, um reines Sumpfgas darzustellen) aus allen bis jetzt verbrannten Kohlenstoffverbindungen sich eine weit höhere Verbrennungswärme für den Kohlenstoff ergiebt. Auf die Verbrennungswärme, die sich aus dem Cyangas folgern läfst (obwohl vielleicht die richtigste),

will ich kein Gewicht legen, da sich in Dulong's Versuchen hierbei eine nicht bestimmte Menge salpetriger Säure bildete; allein die Bestimmungen der Verbrennungswärme des ölbildenden Gases, des Alkohols und Aethers zeigen eine so bewundernswürdige Uebereinstimmung, dafs sich daraus, wie ich glaube, mit weit gröfserer Sicherheit, als wie durch jedes andere Verfahren, die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs festsetzen läfst.

Es giebt in der That kaum drei Körper, die sich zu dieser Bestimmung besser eignen, als wie das ölbildende Gas, der Alkohol und der Aether. 1 Liter Alkoholdampf enthält die Elemente von 1 Liter ölbildendem Gas und ½ Liter Wasserdampf, ½ Liter Aetherdampf enthält ebenfalls 1 Liter ölbildendes Gas und die Elemente eines Viertel Liters Wasserdampf. Dafs die Elemente des letzteren an der Verbrennung keinen Antheil nehmen, versteht sich von selbst.

Es ist nun klar, dafs wenn man die Verbrennungswärme von einem Liter ölbildenden Gas, Alkoholdampf und Aetherdampf kennt, so hat man die Summe der Verbrennungswärme von 2 Liter Wasserstoffgas und von einem Liter Kohlendampf, wenn man nämlich annimmt, dafs 1,0808 Grm. Kohlenstoff, die in dem ölbildenden Gas, dem Aether und Alkoholdampf mit 2 Liter Wasserstoffgas verbunden sind, das Gewicht von einem Liter Kohlenstoffdampf ausdrücken. Zieht man demnach die Verbrennungswärme, welche dem Wasserstoffgas angehört, von der Summe der Verbrennungswärme der Bestandtheile ab, so bleibt die Verbrennungswärme des Kohlenstoffdampfes.

Das ölbildende Gas lieferte Dulong bei seiner Verbrennung in fünf Versuchen:

15264; 15298; 15576; 15051; 15501 Wärmeeinheiten

im Mittel	15338	„
ferner lieferte 1 Liter Alkoholdampf worin 1 Liter ölbildendes Gas	14375	„
½ Liter Aetherdampf, worin ebenfalls 1 Liter ölbildendes Gas	16674	„

Nehmen wir von diesen Bestimmungen der Wärmemengen, welche das ölbildende Gas für sich und in Verbindungen gedacht, liefert, das Mittel, so erhalten wir die Zahl 15462 Wärmeeinheiten, ziehen wir hiervon ab die Verbrennungswärme von 2 Liter Wasserstoffgas . . 6213 „
so bleibt die Verbrennungswärme von 1 Liter Kohlenstoffdampf oder von 1,0808 Grm. Kohlenstoff . . . . 9249.

Hieraus berechnet sich die Verbrennungswärme von einem Gewichtstheil Kohlenstoff zu 8558.

Diese Zahl ist höher, als wie alle directen Bestimmungen für die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs ergeben haben, sie steht aber sicherlich der Wahrheit weit näher, eben weil die Beobachtungsfehler sich verdoppelten, wenn wir uns denken, dafs wir aus dem ölbildenden Gas den Kohlenstoff von dem Wasserstoff getrennt und jeden Bestandtheil für sich verbrannt hätten.

Ich habe schon erwähnt, dafs die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs aus dem Cyangas bestimmt, noch höher ausfällt, und es liefert in **Dulong's** Versuchen die Verbrennungswärme des Terpentinöldampfes einen neuen Beweis, dafs die Zahl, die wir für die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs aus dem ölbildenden Gase entwickelt haben, die richtige ist.

1 Liter Terpentinöldampf lieferte nämlich in **Dulong's** Versuchen 70607 Wärmeeinheiten. Da nun 1 Liter Terpentinöldampf 8 Liter Wasserstoffgas und 5 Liter Kohlenstoffdampf enthält (das specifische Gewicht des Dampfes ist nach **Dumas** Bestimmung 4,764), so erhalten wir die Verbrennungswärme von 5 Liter Kohlenstoffdampf (oder 5 Mal 1,0808 Grm. Kohlenstoff), wenn wir von der ganzen Summe aller erhaltenen Wärmeeinheiten, die Verbrennungswärme von 8 Liter Wasserstoffgas nämlich 24848 Wärmeeinheiten, abziehen; es bleiben für die Ver-

brennungswärme von 5 Liter Kohlenstoffdampf 45758 Wärmeeinheiten oder für 1 Liter — 9151; diese Zahl stimmt mit der aus dem ölbildenden Gas gefundenen Verbrennungswärme des Kohlenstoffs so nahe überein, als sich in Versuchen dieser Art nur erwarten läfst. Aus den Versuchen von Dulong ergiebt sich zuletzt, dafs Alkohol, Aether und Terpentinöl als Flüssigkeiten verbrannt worden sind, so dafs also an diesen Zahlen für die latente Wärme der Dämpfe nichts abgeht.

Wenn wir nun jetzt mit Hülfe dieser weit sicherern Grundlagen die Wärmemengen berechnen, welche in Dulong's und Despretz's Versuchen über die thierische Wärme, auf Kosten des Uebergangs des Sauerstoffs in Kohlensäure und Wasser erzeugt worden sind, so ergeben sich folgende Zahlen :

Despretz.

	Thierische Wärme.		Despretz Berechnung	berichtigt C = 8558 H = 34792	berichtigt C = 7912 H = 34792
1)	Kaninchen	100	90,4	107,48	102,04
2)	dto.	100	85,8	101,74	96,76
3)	6 junge dto.	100	82,1	98,71	94,09
4)	Kaninchen	100	86,7	101,78	96,38
5)	Meerschwein	100	88,8	104,45	98,97
6)	dto.	100	88,9	104,53	99,0
7)	Hund	100	80,8	98,16	93,8
8)	dto.	100	74,1	90,31	86,3
9)	Hund, jung	100	74,5	91,30	87,4
10)	Katze	100	80,6	96,81	92,25
11)	Tauben	100	78,8	93,10	88,26
12)	Hund	100	79,2	94,52	89,8
13)	Hahn	100	79,7	94,43	89,5
14)	Virginischer	100	77,0	95,41	91,5
15)	Eule	100	74,6	88,5	84,0
16)	Elster	100	75,4	89,20	84,0

Die obige Tabelle bedarf kaum einer Erläuterung, in der ersten Columne ist angenommen worden, dafs das Thier an das umgebende Wasser 100 Grade Wärme abgiebt, die zweite ist die Zahl, welche Despretz aus der von dem Thier erzeugten Kohlensäure und dem absorbirten Sauerstoff, bei Zugrundelegung von 7815 Wärmeeinheiten für 1 Gewichtstheil verbrennenden Kohlenstoff und 23640 für 1 Gewichtstheil Wasserstoff berechnete; die dritte Columne enthält die Berichtigung dieser Zahlen nach der neuesten Bestimmung der Verbrennungswärme für den Wasserstoff und der indirecten Bestimmung der Verbrennungswärme für den Kohlenstoff; die vierte enthält zum Ueberflufs die Berichtigung der Zahlen der zweiten Columne nach der direct bestimmten Verbrennungswärme des Kohlenstoffs von Despretz. Es folgen die Versuche von Dulong.

Dulong*).

	Von dem Thier abgegebene Wärme.		Dulong's Berechnung.		Berichtigt Kohlenstoff = 8558 Wasserstoff = 34792
1) Katze	100	—	72,9	—	94,9
2) dto.	100	—	68,8	—	90,1
3) dto.	100	—	71,5	—	91,7
4) dto.	100	—	75,8	—	98,6
5) dto.	100	—	73,6	—	95,7
6) Hund	100	—	72,8	—	94,6
7) dto.	100	—	80,2	—	104,7
8) dto.	100	—	79,2	—	103,0
9) Wannenwehr	100	—	71,5	—	97,2
10) dto.	100	—	78,9	—	104,1
11) Meerschwein	100	—	69,4	—	83,6
12) dto. jung	100	—	74,9	—	90,2
13) dto. dto.	100	—	80	—	95,5
14) Kaninchen	100	—	75,5	—	91,1
15) dto. jung	100	—	83,3	—	101,8
16)	100	—	74,5	—	95,4
17) Taube	100	—	78,7	—	95,9

*) Ann. de chim. et phys. 3 sér. T. I. p. 455.

Diese Zahlen sprechen von selbst, sie beweisen mit zweifelloser Gewifsheit, dafs die Anzahl der Wärmegrade, welche ein Thier an die Umgebung abgiebt, derjenigen genau gleich ist, welche der nämliche Apparat empfangen würde, wenn man in demselben eine der ausgemittelten Kohlensäure und dem gebildeten Wasser entsprechende Menge Sauerstoff durch Verbrennung in eine gleiche Menge Kohlensäure und Wasser verwandelt haben würde, und die Frage, woher die Wärme des thierischen Körpers stammt, erledigt sich damit von selbst.

Was den Stickstoff betrifft, welcher in der Respiration der Thiere in Dulong's und Despretz's Versuchen ausgehaucht worden ist, so zeigt eine einfache Berechnung, dafs die Beobachtungen selbst nicht richtig seyn können, dafs die gefundenen Volumzunahmen der Luft, in welcher die Thiere athmeten, auf Rechnung der Messungsfehler des gebildeten kohlensauren Gases und des absorbirten Sauerstoffgases zu setzen sind.

In Dulong's Versuchen athmete ein Hund, welcher 1150 Gramme wog, in 80 Minuten 0,375 Liter Stickgas aus, diefs giebt in 24 Stunden 6,75 Liter oder 7,46 Gramme Stickstoff. Angenommen, dieser Stickstoff stamme von dem Körper des Hundes, so wissen wir, dafs 100 Gewichtstheile frisches Fleisch (75 pC. Wassergehalt) 4 Th. Stickstoff enthalten, und wenn man annimmt, der ganze Hund bestehe aus Fleisch und enthalte 4 pC. Stickstoff (was sicher zu viel ist, da das Blut und die Knochen weniger enthalten und das Fett stickstofffrei ist,) so würde von dem Hund nach 7 Tagen nur die Knochenerde und die Salze seines Körpers übrig seyn, gerade so, wie wenn er mit Kupferoxyd verbrannt worden wäre, alles übrige Haare, Haut, Fleisch und Blut müfste sich in Gas verwandelt haben.

Zwei Hunde (Gewicht unbekannt) athmeten in Despretz's Versuchen in 102 Minuten 1,097 Liter Stickgas, in 24 Stunden 15,4 Grm. Stickstoff aus, danach würde der Hund an Fleisch

allein in 31 Stunden ein Pfund verlieren; in beiden Fällen ist natürlich angenommen worden, dafs diese Thiere im Harn keinen Harnstoff und in den Faeces keinen Stickstoff von sich geben würden. Diese Schlüsse sind in sich absurd.

Ueber die Destillationsproducte des salicyligsauren und benzoësauren Kupferoxyds;

von Dr. *Ettling*.

In meiner Abhandlung über das ätherische Oel der Spiraea Ulmaria *), erwähnte ich eines Sublimats, welches sich bei der Verbrennung des salicyligsauren Kupferoxyds am Deckel des Platintiegels angelegt hatte. Um dasselbe genauer kennen zu lernen, habe ich dessen Darstellung in gröfserem Mafsstabe versucht, indem ich lufttrockenes, salicyligsaures Kupferoxyd der trockenen Destillation unterwarf. Dieselbe geschah in einer mit Vorlage und Gasleitungsrohr versehenen Retorte, in deren Tubulus ein Thermometer eingesenkt war; um die Temperatur gleichmäfsig leiten zu können, setzte ich sie in ein Luftbad, bestehend aus einer eisenblechernen Kapsel mit durchlöchertem Deckel und einem Schlitz an der Seite, zur Durchlassung des Thermometers und des Retortenhalses. Diese Vorrichtung, welche ich als recht bequem und für höhere Temperaturen brauchbar empfehlen kann, wurde über eine Berzelius'sche Weingeistlampe gestellt.

Bei ungefähr 180° C. färbte sich das Salz dunkelschwarzgrün, dann dunkelbraun und endlich bei 220° dunkel kermes-

*) Diese Annal. Bd. XXXV. S. 225.

farbig. Bei Eintritt der braunen Farbe stellte sich eine schwache Gasentwickelung ein, welche bis zum Ende der Destillation ziemlich gleichmäfsig blieb. Zugleich mit dem Erscheinen des Gases destillirte eine grünlichgelbe, ölige Flüssigkeit von dem charakteristischen Geruch der salicyligen Säure über, aus welcher sich, namentlich aus der zuletzt übergehenden, nach einiger Zeit farblose, durchsichtige Krystalle absetzten. — Als das Salz die Kermesfarbe gleichmäfsig angenommen hatte und bei der obigen Temperatur keine Destillationsproducte mehr erschienen, wurde die Destillation als beendigt angesehen. Bei Erhöhung der Temperatur fing dieselbe zwar unter verstärkter Gasentwickelung von neuem an; allein das übergehende Oel war schwarzbraun und von brandigem Geruch, während die Retorte sich stark verkupferte und der Rückstand das Ansehen von matt angelaufenem reducirtem Kupfer bekam.

Das Gas verlöschte ein hineingehaltenes Licht, trübte Kalkwasser und ward von Kalilauge gröfstentheils verschluckt. Der Rest brannte mit blauer Flamme und gab, über glühendes Kupferoxyd geleitet, kein Wasser. Das Gas war demnach ein Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Das erhaltene ölige Destillat, aus welchem sich schon ein Theil des krystallisirbaren Körpers abgeschieden hatte, enthielt noch mehr davon aufgelöst. Um ihn abzuscheiden, schüttelte ich dasselbe unter gelinder Erwärmung mit schwacher Kalilauge, welche das Oel zu einer hochgelben Flüssigkeit löste und den Körper in Gestalt weifser Flocken zurückliefs. Er war identisch mit dem freiwillig ausgeschiedenen.

Dieser Körper, den ich hier vorläufig (und ohne einem besseren Namen vorzugreifen, der von seiner noch nicht ausgemittelten Stellung in der Salicylreihe herzuleiten wäre) *Parasalicyl* nennen will, löst sich in Wasser nicht, wohl aber leicht in Aether und Weingeist auf und krystallisirt bei dem Verdunsten oder bei der Abkühlung der warm gesättigten Lösung in farb-

losen vierseitigen Prismen mit schiefwinklicher Zuschärfung *). Die gröfsten und regelmäfsigsten Krystalle erhält man aus dem rohen Destillat. Sie gehören dem ein- und eingliedrigen Systeme an; eine genauere Bestimmung der Form war aber nicht ausführbar, weil die Krystalle aufserhalb der Mutterlauge sogleich blind werden und sich mit einer matten, weifsen Rinde überziehen. — Das Parasalicyl schmilzt bei 127° C zu einer schwach gelblichen, klaren Flüssigkeit, und bei ungefähr 180° sublimirt es schon vor dem Sieden unzersetzt in farblosen Nadeln. Bei 95° erstarrt es zu einer strahlig krystallinischen Masse. Ich halte die letztere Temperatur nicht für genau, denn aus Mangel an der nöthigen Quantität Substanz, um die Thermometerkugel ganz unterzutauchen, mufste ich dieselbe in einem engen dünnwandigen Glasröhrchen im Oelbad erwärmen und des letzteren Temperatur bestimmen.

Gegen Alkalien verhält sich das Parasalicyl, wie es scheint, indifferent, denn von Kalilauge ward es nicht angegriffen und selbst mit einer geistigen Kalilösung gekocht, in welcher es sich ohne Farbenveränderung löste, ward es durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. Eben so wenig konnte ich eine Zersetzung bemerken, als ich es in geschmolzenes Kalihydrat fallen liefs, dessen Einwirkung es sich aber vermöge seiner Flüchtigkeit entzogen haben könnte, da es sich gröfstentheils oberhalb desselben am Proberöhrchen als Sublimat anlegte.

Das Parasalicyl wird nur von starken Säuren angegriffen.

In starker Salpetersäure löst es sich bei dem Erwärmen und wird unter reichlicher Entwickelung von salpetriger Säure zersetzt. Aus der intensiv gelben Lösung setzen sich bei dem Erkalten hochgelbe glänzende Krystallblättchen ab, untermischt

*) Die Mutterlauge setzt nach Zufügung von etwas Wasser von neuem Krystalle ab. Viel Wasser macht sie milchig und fällt das Meiste in Flocken aus.

mit einzelnen hellgelben Körnchen. Die Krystallisation löst sich sowohl in Weingeist als Wasser, und erscheint bei dem Abkühlen wieder. Die geistige Lösung wird durch Zusatz von Wasser milchig. Die wässerige, sehr bittere und saure Lösung wird durch Ammoniak blofs dunkler gefärbt; mit Kali giebt aber selbst die verdünnte Lösung einen gelben Niederschlag. Eisenchlorid färbte sie blutroth, und dieselbe Farbe kam zum Vorschein beim Vermischen mit Eisenvitriol und Kalkmilch. Mit metallischem Zink gab sie nach kurzer Zeit reichliche braunrothe Flocken. Nach diesen Reactionen und vergleichenden Versuchen mit dem auf gleiche Weise dargestellten Zersetzungsproducte des Salicins ist die erhaltene Säure Pikrinsalpetersäure, wohl vermischt mit etwas Anilsäure, deren Bildung sich leicht aus der Zusammensetzung des Parasalicyls ableiten läfst, welche, wie weiter unten dargethan werden soll, mit der der wasserfreien Benzoësäure gleich ist.

Kalte concentrirte Schwefelsäure läfst das Parasalicyl unverändert; allein bei gelindem Erwärmen löst sie es mit gelbrother Farbe. Bei stärkerem Erhitzen wird die Farbe schmutzigroth, und es entwickelt sich schweflige Säure. Die gelbrothe Lösung läfst sich ohne Trübung mit Wasser mischen und giebt mit kohlensaurem Baryt behandelt, ein lösliches Barytsalz. Chlor und Brom geben im Sonnenlicht oder bei dem Erwärmen unter Entwickelung von Wasserstoffsäure krystallinische Producte, mit deren Untersuchung, so wie mit der des Barytsalzes, ich noch beschäftigt bin.

Zur Elementaranalyse ward das angewandte Parasalicyl mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und dann über Schwefelsäure getrocknet. Zu Analyse II, welche mein Freund Dr. Will zur Controle für mich zu machen die Güte hatte, war es einige Zeit geschmolzen worden und zu Analyse III war es sublimirt.

I.	0,321	Grm. gaben	0,896	Kohlensäure	und	0,134 Wasser
II.	0,4345	»	» 1,181	»	»	0,177 »
III.	0,460	»	» 1,250	»	»	0,188 »

woraus sich für die Zusammensetzung des Parasalicyls berechnet :

	gefunden				berechnet	
	I.	II.	III.			
C	73,83	74,13	74,11	C_{14}	= 1050,02	74,34
H	4,63	4,52	4,53	H_5	= 62,39	4,41
O	21,54	21,35	21,36	O_3	= 300,00	21,25
	100,00	100,00	100,00		1412,41	100,00.

Wie man sieht, stimmt diefs mit der daneben gestellten Zusammensetzung der wasserfreien Benzoësäure, oder mit der der salicyligen Säure, so wie sie in ihren Salzen, als Sauerstoffsalze betrachtet, enthalten ist, überein. Ueber seine wahre Formel kann jedoch nicht eher entschieden werden, als bis seine Zersetzungsproducte genau untersucht sind und eine Bestimmung seiner Dampfdichtigkeit gemacht ist, was mir aus Mangel an Material bis jetzt noch nicht möglich war.

Die hochgelbe alkalische Lauge, aus welcher das Parasalicyl abgeschieden worden war, habe ich zuerst für sich allein destillirt, und dann nochmals, nachdem sie mit einem Ueberschufs verdünnter Schwefelsäure versetzt worden war. In dem ersten wässerigen Destillat bildeten sich nach kurzer Zeit sehr feine Nädelchen, und durch Schütteln mit Aether erhielt ich nach dem Verdampfen noch etwas mehr; allein doch im Ganzen so wenig, dafs ich über die Natur dieses Körpers nichts bestimmtes angeben kann. Nach seinem Verhalten gegen Schwefelsäure und Kali bin ich geneigt, ihn für Parasalicyl anzusehen, welches mechanisch durch's Filter gegangen seyn könnte, oder vielleicht in der Lauge gelöst war. Das zweite Destillat ging milchig über und gab viel salicylige Säure, welche sich hinlänglich durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid, gegen Kali, essigsaures Kupferoxyd, und namentlich gegen essigsaures Kupferoxydammoniak

charakterisirte, mit welchem die geistige Lösung Krystalle von Salicylimidkupfer in reichlicher Quantität gab. Zum Ueberflufs machte ich eine Elementaranalyse und erhielt von 0,314 Grm. 0,788 Kohlensäure und 0,142 Wasser, woraus sich berechnet:

C	68,44		C_{14}	= 1050,02	—	68,86
H	5,01	=	H_6	= 74,87	—	4,91
O	26,55		O_4	= 400,00	—	26,23
	100,00			1524,89	—	100,00,

was mit der Formel:

$$C_{14}\ H_5\ O_3 + H\ O$$

übereinstimmt. Demungeachtet war die regenerirte Säure, denn diefs mufs sie seyn, da das salicyligsaure Kupferoxyd kein Wasser enthält, nicht rein, sondern enthielt eine kleine Menge eines fremden Körpers von wahrscheinlich ähnlicher Zusammensetzung, denn sie löste sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll scharlachrother Farbe auf, welche selbst in dünnerer Schicht sehr intensiv war. Mit Wasser vermischt, ward die Flüssigkeit dunkel rosenroth und blieb es auch nach der Sättigung mit Kali, ohne einen Niederschlag zu geben. Schwefelsäure, über welcher eine Zeit lang von dem rohen Destillat gestanden hatte, bedeckte sich mit einer kautschukartigen scharlachrothen, im Sonnenlicht smaragdgrün schimmernden Haut, welche sich weder in Wasser, Weingeist und Aether, noch in Kalilauge löste. — Um den unveränderten Körper, welcher diese Erscheinungen verursacht, zu isoliren, habe ich die salicylige Säure einer fractionirten Destillation unterworfen, ohne aber einen Unterschied in dem zuerst und zuletzt übergehenden Destillat zu finden. Auch auf andere Weise wollte mir eine Abscheidung dieses an das Verhalten der Benzilsäure gegen Schwefelsäure erinnernden Körpers, welcher jedenfalls nur in geringer Menge vorhanden seyn kann, nicht gelingen. Frisch aus Salicin bereitete und aus Spiräablumen dargestellte salicylige Säure, färben

die Schwefelsäure zwar ebenfalls roth; allein in dünnen Schichten ist die Farbe rein gelb, und sie verschwindet bei dem Vermischen mit Wasser. Salicylsäure löst sich bei gelindem Erwärmen in der Schwefelsäure ganz farblos.

Der oben erwähnte kermesfarbige Destillationsrückstand besafs noch die lockere krystallinische Beschaffenheit des angewendeten salicyligsauren Kupferoxyds. Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelammonium und Schwefelkaliumlösungen, schienen denselben nicht, oder nur höchst langsam anzugreifen; als ich denselben aber in einem Glasrohr mit Schwefelwasserstoffgas behandelte, schwärzte er sich sogleich unter starker Erhitzung und bedeckte sich mit einem Sublimat weifser, zolllanger, sauer reagirender Nadeln, welche durch Ueberziehen der Masse deren Zersetzung bald aufhielten. Durch künstliche Wärme liefs sich das Sublimat leicht forttreiben und die Zersetzung beendigen. Bei starker Erhitzung kam das Sublimat mit einem gelben öligen Körper verunreinigt. Aus dem Glasrohr entwich während der Sublimation eine nicht unbedeutende Menge Gas, welches sich nach der Behandlung mit Kalilauge, um den Ueberschufs von Schwefelwasserstoff hinwegzunehmen, als reines Wasserstoffgas erwies. Der eben erwähnte Körper liefs sich aus dem Destillationsrückstand auch eben so gut sowohl durch Säuren, als durch Alkalien ausziehen. Essigsäure damit digerirt, gab eine farblose, an der Luft grün werdende Auflösung, welche nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff zur Hinwegnahme des Kupfers nach gelindem Verdampfen spiefsige Krystalle des Körpers gab. Mit gleichen Theilen Wasser verdünnte Salzsäure verhielt sich ebenso. Beide Auszüge gaben mit Ammoniak hellblaue Flüssigkeiten, welche an der Luft dunkelblau wurden und mit Kali gaben sie gelbe Niederschläge, woraus hervorgeht, dafs das Kupfer als Oxydul im Rückstand enthalten ist, wie sich auch aus dessen Farbe schliefsen liefs. Die Säuren zeigten

dieses Verhalten auch nach ganz kurzer Digestion. Ammoniak gab bei derselben in einem verschlossenen Glas eine von Anfang an farblose, an der Luft blau werdende Lösung, aus welcher nach der Sättigung mit Essigsäure und Entfernung des Kupfers die Säure ebenfalls leicht krystallisirte. Um dieselbe rein darzustellen, übersättigte ich den durch Essigsäure erhaltenen Auszug mit Ammoniak, bis das Kupfer gelöst blieb und setzte dann Bleizuckerlösung zu, so lange noch ein weifser, flockiger Niederschlag entstand. Nachdem derselbe mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen worden, was wegen dessen Schwerlöslichkeit ohne erheblichen Verlust geschehen konnte, rührte ich den Niederschlag mit heifsem Wasser an und zersetzte ihn durch Schwefelwasserstoffgas, worauf die heifs vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit die Säure beim Abkühlen sogleich in fast ganz reinen weifsen, oft zolllangen Nadeln von etwas Perlmutterglanz gab.

Diese Säure besafs einen süfslich sauren Geschmack, ähnlich dem der Benzoësäure, eine ziemlich starke saure Reaction auf Lackmus und löste sich leicht in Aether oder Alkohol, aus welchen sie bei dem Verdampfen oder Abkühlen wieder leicht krystallisirt erhalten werden konnte. Sie schmolz in einem Glasröhrchen im Oelbad bei 125° und sublimirte bei ungefähr 200° ohne Zersetzung vor dem Sieden in langen, blendend weifsen Nadeln. Die wässerige Lösung roch beim Kochen stechend, weil, wie bei der Benzoësäure, ein Theil mit den Wasserdämpfen fortgeführt wurde. Das weifse, flockige Bleisalz wurde beim Kochen der Mutterlauge gelblich und körnig, und die darüber stehende Flüssigkeit trübte sich bei dem Erkalten nur unbedeutend. Das Kalk- und Barytsalz ist leicht löslich. Silbersolution gab nach der Sättigung mit Ammoniak einen weifsen flockigen Niederschlag. Bei dem Kochen löste er sich unter unbedeutender Schwärzung wieder auf und erschien bei dem Erkalten wie-

der in Gestalt zarter glänzender Blättchen von dem Ansehen der Benzoësäure. Eisenchlorid färbte die Lösung intensiv violett. Diese Reaction war so empfindlich, dafs die Säure durch den geringen Eisengehalt des unausgewaschenen Filtrirpapiers gelblichroth wurde.

Zur Elementaranalyse wandte ich Säure an, welche einige Tage über Schwefelsäure getrocknet und dann sublimirt worden war.

0,2445 Grm. Säure gaben 0,545 Kohlensäure und 0,099 Wasser, woraus man erhält :

	berechnet		gefunden
C_{14} =	1050,02	— 60,87	— 60,80
H_6 =	74,87	— 4,34	— 4,51
O_6 =	600,00	— 34,79	— 34,69
	1724,89	— 100,00	— 100,00.

Diefs ist, wie man sieht, genau die Zusammensetzung des Hydrats der von Piria *) durch Schmelzen von Salicin mit Kalihydrat erhaltenen und seitdem von Cahours **) im Oel der Gaultheria procumbens aufgefundenen Salicylsäure. Es war diefs aus den oben angeführten Reactionen nicht sogleich mit Bestimmtheit zu entnehmen, da Piria die Eigenschaften der Salicylsäure nicht näher angegeben hat.

Zu gröfserer Sicherheit habe ich noch das Silbersalz analysirt. Ich stellte es dar durch schwaches Uebersättigen der Säure mit Barytwasser, Behandlung mit Kohlensäure, Erwärmen der Lösung, um den Barytüberschufs hinwegzunehmen und Fällung derselben mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd. Der mit kaltem destillirtem Wasser im Dunkeln wohl ausgewaschene Niederschlag wurde dann bei 100° getrocknet.

---

*) Diese Annal. Bd. XXX S. 165.

**) Ebendaselbst Bd. XLVIII S. 60.

I. 0,2105 Grm. Salz hinterliefsen nach dem Glühen 0,093 metallisches Silber. Hiernach ist die Zusammensetzung des Salzes :

52,32	Säure	=	1593,1
47,68	Silberoxyd	=	1451,6
100,00			3044,7.

II. 0,562 Grm. Salz gaben 0,701 Kohlensäure und 0,111 Wasser.

III. 0,4125 Grm. Salz gaben 0,515 Kohlensäure und 0,081 Wasser.

Mit Zugrundelegung des obigen Mischungsgewichts erhält man daraus :

	gefunden					berechnet		
	I.		II.					
C	65,02	—	65,08	=	C_{14}	1050,02	—	65,12
H	4,18	—	4,16	=	H_5	62,39	—	3,86
O	30,80	—	30,76	=	O_5	500,00	—	31,02
	100,00	—	100,00			1612,41	—	100,00.

Ich habe später gefunden, dafs bei dem Schmelzen von Kalihydrat mit salicyligsaurem Kupferoxyd, letzteres sehr schnell zu Oxydul reducirt wird und die Masse nun eine ziemlich bedeutende Menge Salicylsäure enthält, auch glaube ich aus einigen Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs bei einem Zusatz von Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd, ja selbst geglühtem Kupferoxyd, alle salicylige Säure zu Salicylsäure oxydirt wird. Auch gelang es mir, sie im freien Zustand zu oxydiren, indem ich sie mit saurem, chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser anhaltend in einer Retorte kochte, welche mit einem aufwärts gerichteten Liebig'schen Kühlapparat verbunden war, so dafs das Destillat fortwährend zurückfliefsen mufste. Durch Ausziehen des durch Destillation von der unveränderten salicyligen Säure befreiten grünen Rückstandes mit Aether, erhält man eine braune harzige Materie, aus welcher Wasser, obwohl eine geringe Menge, Salicylsäure auszieht. Sie entsteht

auch in geringer Menge bei der Darstellung der salicyligen Säure aus Salicin.

Der Rückstand von der Destillation des salicyligsauren Kupferoxyds enthält aufser der Salicylsäure noch einen Körper. Essigsäure, Salzsäure und Ammoniak hinterlassen immer beiläufig die Hälfte des Rückstandes mit etwas hellerer Farbe und sonst unverändertem äufserem Ansehen. Getrocknet sieht er dunkel zimmtbraun aus, und gelinde auf einem Platinbleche erhitzt, entzündet er sich und verglimmt unter Ausstofsung eines weifsen, stechend benzoësäureartig riechenden Rauchs. Das durchglimmte Stückchen sah, schnell auf einer Eisenplatte abgekühlt, oder in verdünnter Schwefelsäure abgelöscht, metallisch aus. Kalilauge zog bei dem Kochen einen braunen, harzigen Körper aus, welcher bei der Sättigung der Lauge mit Essigsäure in Gestalt brauner Flocken niederfiel. Weingeist löste denselben mit dunkelbrauner Farbe auf und liefs ihn auf Zusatz mit Wasser wieder fallen. Die geistige oder aetherische Lösung hinterliefs den Körper nach der Verdunstung in Gestalt eines braunen, klebrigen Harzes. Kalilauge zieht dasselbe aus dem noch nicht mit Essigsäure behandelten Destillationsrückstand zugleich mit der Salicylsäure aus und hinterläfst gelbes Kupferoxydulhydrat, vermischt mit einem dunkelbraunen Pulver. Wegen der Schwierigkeit, Körper von harziger Beschaffenheit rein darzustellen, ist es mir noch nicht gelungen, bei der Analyse des oben erwähnten Harzes verständliche Resultate zu erhalten, und es ist defshalb zur Zeit auch noch nicht erlaubt, eine klare Vorstellung von der Zersetzungsweise zu fassen, welche das salicyligsaure Kupferoxyd bei der trockenen Destillation erleidet; ich hoffe jedoch durch fortgesetzte Untersuchung dahin zu gelangen.

Ganz auf dieselbe Weise, wie oben das salicyligsaure Kupferoxyd, habe ich auch benzoësaures Kupferoxyd der trockenen Destillation unterworfen und das nicht uninteressante Resultat erhalten, dafs dabei ein Theil der Benzoësäure durch den

Sauerstoff des Kupferoxyds zu Salicylsäure oxydirt wird, wie dort ein Theil der salicyligen Säure, und dafs wie dort neben der Salicylsäure Parasalicyl (C_{14} H_5 O_3), hier neben der Säure ein neutraler Körper gebildet wird, welcher mit dem Benzoyl (C_{14} H_5 O_2) von gleicher Zusammensetzung ist.

Das zu der Destillation verwendete Salz stellte ein lockeres Haufwerk blaugrüner Krystallnädelchen dar und war durch Fällen einer heifsen Auflösung von Kupfervitriol mit neutralem benzoësaurem Kali dargestellt worden. Nachdem der erhaltene Niederschlag mit heifsem Wasser ausgewaschen war, wurde er scharf getrocknet. Er zersetzte sich etwa bei derselben Temperatur, wie das salicyligsaure Kupferoxyd, verminderte aber sein Volum beträchtlich und hinterliefs einen zusammenhängenderen Rückstand von hellerer Farbe. Aus dem Gasleitungsrohr entwich viel Kohlensäure, vermischt mit etwas Kohlenoxydgas und im Hals der Retorte setzte sich eine strahlig krystallinische harte, nach Benzoësäure und Naphthalin riechende grünliche Masse ab, während sich in der Vorlage eine farblose ölige Flüssigkeit sammelte, welche einen naphthalinartigen Geruch besafs und einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan blau färbte.

Der hellkupferbraune, in der Retorte zurückgebliebene Rückstand gab, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, unter Wasserstoffgasentwickelung ein Sublimat von sauer reagirenden Krystallnadeln, dessen übrige Eigenschaften in allem denen des aus salicyligsaurem Kupferoxyd erhaltenen Sublimats gleich waren. Namentlich gab die wässrige Lösung die charakteristische Reaction mit Eisenchlorid. Zur Reindarstellung befolgte ich die oben bei der Salicylsäure angegebene Methode, indem ich den Destillationsrückstand mit Essigsäure behandelte, den Auszug mit Ammoniak übersättigte, mit Bleizucker fällte, und den Niederschlag in heifsem Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegte. Die Reindarstellung war aber etwas schwieriger, da die Krystalle noch Benzoësäure enthielten, welche nur durch oft wiederholtes

Umkrystallisiren entfernt werden konnte. Die mit der erhaltenen Säure angestellte Elementaranalyse zeigt neben der Reaction der Säure auf Eisenchlorid zur Genüge, dafs dieselbe nichts anderes als Salicylsäure seyn kann, obgleich wegen eines geringen Gehaltes an Benzoësäure ein kleiner Ueberschufs an Kohlenstoff gefunden wurde.

0,449 geschmolzene Säure gaben 1,007 Kohlensäure und 0,179 Wasser, woraus sich berechnet :

				gefunden:
C_{14}	=	1050,02	60,87	61,14
H_6	=	74,87	4,34	4.41
O_6	=	600,00	34,79	34,45
		1724,89	100,00	100,00

was der Formel C_{14} H_5 O_5 + H O entspricht.

Das feste, vorherschend nach Benzoësäure riechende Destillationsproduct habe ich mit warmer verdünnter Kalilauge behandelt, in welchem sich der gröfsere Theil mit gelblicher Farbe löste, während der Rest als farblose ölige Flüssigkeit oben auf schwamm und bei dem Erkalten zu einer weifsen, strahlig krystallinischen Masse erstarrte. Die alkalische Lösung liefs bei dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure ein dickes Magma von glänzenden Blättchen fallen, welche durch Umkrystallisiren die äufseren Eigenschaften der Benzoësäure annahmen. Die strahlig krystallinische Masse ward noch 2 Mal mit verdünnter Kalilauge behandelt, wobei sie sich etwas veränderte und dann zu wiederholten Malen aus Alkohol umkrystallisirt. Sie stellte dann in Aether leicht lösliche, in Wasser aber unlösliche, weifse lange Nadeln dar, welche bei 58° C. anfingen zu schmelzen und bei 49° anfingen zu erstarren. Die erstarrte Masse war durchscheinend und strahlig krystallinisch, etwa wie frisch erstarrte Talgsäure.

Zu den nachfolgenden Analysen war der Körper längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet und dann einige Zeit ge-

schmolzen worden und zu Analyse III, welche Hr. Dr. Will zu machen die Güte hatte, noch zwei Mal umkrystallisirt.

I.	0,581 Grm.	gaben	1,675 Kohlensäure	und	0,265 Wasser
II.	0,5655 „	„	1,633 „	„	0,258 „
III.	0,5085 „	„	1,456 „	„	0,234 „

woraus man erhält:

			gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{14} =	1050,02	80,00	78,55	78,76	79,16
H_5 =	62,39	4,75	5,06	5,06	5,11
O_2 =	200,00	15,24	16,39	16,18	15,73
	1312,42	100,00	100,00	100,00	100,00

Diese Zahlen stimmen, wie man sieht, sehr nahe mit der Zusammensetzung des Benzoyls oder des Benzils von Laurent überein.

Gegen die Annahme, dafs der Körper Benzil oder vielleicht Benzoin sey, sprechen dessen äufsere Eigenschaften, so wie sein zu hoher oder zu niedriger Schmelzpunkt und der Mangel der charakteristischen Reaction gegen geistige Kalilösung und gegen Schwefelsäure, und gegen die Annahme, dafs er gar das Radical Benzoyl sey, sprechen vorläufige Versuche mit Chlor etc.

Mit der Untersuchung, welche Stelle in der Salicylreihe diesem Körper zukommt, ist gegenwärtig mein Freund, Dr. Stenhouse in Glasgow, beschäftigt, welchem ich die Fortsetzung meiner Arbeit überlassen habe, da ich durch anderweitige Arbeiten verhindert, dieselbe vor längerer Zeit nicht beendigen konnte.

Ueber die Destillationsproducte des benzoësauren Kupferoxyds;

von Dr. *John Stenhouse.*

Am Schlusse seiner ausgezeichneten Abhandlung über das ätherische Oel der Spiraea Ulmaria und über die salicylige Säure *), bemerkt Dr. Ettling, dafs er bei der zerstörenden Destillation von salicyligsaurem und benzoësaurem Kupferoxyd unter andern Producten zwei neutrale Körper erhalten habe, von welchen der aus dem benzoësauren Salz dargestellte auffallend den Geruch der Pelargonien besitze. Ohne zu wissen, dafs Dr. Ettling nach der Publication dieser Notiz die Verbindung analysirt habe, bereitete ich mir vor einigen Monaten gleichfalls eine Quantität davon, um sie einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Ich theilte dieses Ettling mit und erhielt von ihm den nachstehenden Bericht über seine Versuche, mit der freundlichen Aufforderung, meine Arbeit über den fraglichen Gegenstand fortzusetzen.

Dr. Ettling's Mittheilung.

Trocknes, benzoësaures Kupferoxyd, ein Haufwerk kleiner, in Wasser schwer löslicher Nädelchen von blaugrüner Farbe, bereitet durch Vermischung der heifsen Auflösungen von benzoësaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd, wurde in einer Retorte mit tubulirter Vorlage, woran ein Gasleitungsrohr befestigt war, bis zu ungefähr 220° R. (was am besten in einem Luftbad geschieht) erhitzt. Das Salz färbte sich dabei allmälig braun bis kupferroth und gab ein öliges Destillat, wovon ein Theil schon im Hals der Retorte zu einer nadelförmig krystallinischen

---

*) Diese Annalen Bd. XXXV. S. 276.

Masse erstarrte, während sich im Kolben ein leichtes Oel ansammelte, aus welchem nach einiger Zeit Krystallblättchen anschofsen. Aus dem Gasleitungsrohr entwich ein Gas, welches das Kalkwasser trübte und von Kali verschluckt wurde, also Kohlensäure war. Ein anderes, mit blauer Flamme brennbares Gas, welches nicht näher untersucht wurde, blieb unabsorbirt.— Das Salz in der Retorte verminderte sein Volumen ungefähr auf die Hälfte und bei stärkerer Hitze schmolz eine ölige Flüssigkeit aus, welche bei dem Erkalten in consistenten Nadeln krystallisirte. Setzte man die Destillation weiter fort, so blieb zuletzt in der Retorte viel metallisches Kupfer vermischt mit braunem Kupfersalz.

Das feste Destillat war grünlich, brüchig, hart, sehr leicht schmelzbar nnd besafs, sowie das flüssige Destillat, auffallend den Geruch des Naphtalins. In geringer Menge riecht es wie Pelargonium roseum.

Mit verdünnter Kalilauge erwärmt, löst sich ein Theil davon mit gelber Farbe auf, der andere schwimmt als farbloses Oel oben auf, und erstarrt beim Erkalten zu einer weifsen krystallinischen Masse, ähnlich dem Paraffin. Sie wurde 2 Mal hinter einander mit warmer Kalilauge behandelt, wobei sich die Quantität jedesmal nicht unbedeutend verminderte, so dafs eine Zersetzung nicht unwahrscheinlich erschien.

In heifsem Alkohol löste sich die in Kalilauge unauflösliche Masse sehr leicht auf und krystallisirte daraus bei dem Erkalten in schneeweifsen langen Nadeln. Dieselben habe ich geschmolzen und davon zwei Elementaranalysen gemacht, von denen ich die eine im Augenblick nicht wieder finden kann.*) Die andere gab folgende Resultate, übereinstimmend mit der ersten:

0,5085 Materie gaben 1,456 CO_2 und 0,234 HO

in 100 Theilen = ...	C 79,16
	H 5,11
	O 15,73
	100,00.

*) S. die vorhergehende Abhandlung von Dr. Ettling.

Wurde das ganze in Kali lösliche Destillationsproduct mit schwacher Kalilauge in einer Retorte gekocht, so ging Wasser über, in welchem wenige Oeltröpfchen schwammen, welche näher zu untersuchen sind. Der Rückstand in der Retorte wurde mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, worauf sogleich ein dickes Haufwerk von glänzenden Krystallblättchen niederfiel, welche das Ansehen der Benzoësäure hatten und beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser noch mehr bekamen.

Wird das braunrothe, in der Retorte zurückgebliebene Salz mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so erhitzt es sich stark und bedeckt sich mit einem Sublimat von weifsen Krystallnadeln, während Wasserstoffgas entweicht und Schwefelkupfer zurückbleibt. Das Sublimat löst sich sowohl in Alkohol als in Wasser, krystallisirt daraus bei dem Erkalten in glänzenden, langen Nadeln von stark saurer Reaction, welche dem Ansehen nach gänzlich von der Benzoësäure verschieden sind. Ich habe dieselben nicht weiter untersucht.*) Dieselbe Säure läfst sich aus dem Kupfersalz mit Ammoniak ausziehen und krystallisirt erhalten, wenn man den ammoniakalischen Auszug mit Essigsäure sättigt und das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen hat.

So weit Dr. Ettling.

Die neutrale krystallinische Substanz, welche ich untersuchte, wurde aus benzoësaurem Kupferoxyd ganz auf die von Ettling beschriebene Weise dargestellt. Das trockne Salz, in einer kupfernen Retorte über freiem Feuer erhitzt, liefert eine ziemlich beträchtliche Menge davon. Sie geht in Form öliger Tropfen über, welche in der abgekühlten Vorlage zu einer festen krystallinischen Masse erstarren. Aufser diesem Körper erhält man noch Benzoësäure und eine geringe Menge eines schweren Oels, welches dem Ansehen und Geruch nach viele Aehnlichkeit mit Benzon hat.

*) S. die vorhergehende Untersuchung von Dr. Ettling.

Das feste Destillat wurde zuerst zwischen Fliefspapier stark geprefst zur Entfernung des anhängenden Oels, sodann wiederholt mit einer heifsen Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, um es von der Benzoësäure zu befreien, deren Quantität die der neutralen Substanz bedeutend übersteigt. Es ist unzweckmäfsig, zur Entfernung der Benzoësäure kaustische Alkalien anzuwenden, weil dadurch die Substanz selbst grofsentheils zersetzt wird. Die Krystalle wurden nun auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Alkalis gewaschen und dann durch wiederholte Krystallisation aus heifsem Alkohol oder Aether gereinigt. In diesen beiden Flüssigkeiten ist die Substanz ungemein leicht löslich. Aus Aether krystallisirt sie in grofsen vierseitigen schiefen Prismen, die bei sehr langsamer Krystallisation bis zu ½ Zoll lang erhalten werden können. Sie sind hart, brüchig und knirschen zwischen den Zähnen wie Zucker; ihr Geruch ist dem nach Geranium etwas ähnlich, beim Erhitzen nähert er sich jedoch mehr dem von Citronen. Der Schmelzpunkt ist 70° C.

Zur Entfernung des etwa anhängenden Aethers wurde die Substanz eine Zeitlang geschmolzen erhalten, dann über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet und mit chromsaurem Blei verbrannt.

I. 0,3508 gaben 1,0242 CO_2 und 0,161 HO
II. 0,3902 „ 1,1437 CO_2 und 0,182 HO

	Atom		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C	14	— 1050	— 80,00	— 79,62	— 80,01
H	5	— 63,39	— 4,76	— 5,09	— 5,18
O	2	— 200	— 15,24	— 15,29	— 14,81
		1313,39	— 100,00	— 100,00	— 100,00

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs die analysirte Substanz nur 1 At. Sauerstoff weniger enthält, als die wasserfreie Benzoësäure, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{14} H_5 O_3$ ausgedrückt wird, und dafs sie demnach mit dem Benzil isomer ist. Allein sie un-

terscheidet sich von dem Benzil wesentlich; denn beim Erhitzen mit festem Aetzkali wird sie augenblicklich unter Entwicklung von Wasserstoffgas in benzoësaures Kali verwandelt, während Benzil bei gleicher Behandlung bekanntlich benzilsaures Kali giebt. Beim Erhitzen mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali bildet sie schnell benzoësaures Kali, ohne ihre Farbe zu ändern; zu gleicher Zeit erzeugt sich ein wenig benzoësaures Aethyloxyd. Auch durch Kochen mit einer wässrigen Lösung von kaustischem Kali oder Natron kann diese Verbindung in Benzoësäure verwandelt werden, obwohl langsamer und nicht ohne dafs ein Theil der Substanz unzersetzt weggeht.

Eine Quantität der auf die beschriebene Weise dargestellten Säure wurde wie gewöhnlich gereinigt und analysirt.

0,3807 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,9575 CO_2 und 0,1698 HO.

			berechnet		gefunden
14 C	1050,00	—	68,85	—	68,67
6 H	74,87	—	4,92	—	4,95
4 O	400,00	—	26,23	—	26,38
	1524,87	—	100,00	—	100,00

Das Silbersalz, durch doppelte Zersetzung dargestellt, hatte ganz das Ansehen von benzoësaurem Silber.

I. 0,4287 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,202 Silber = 50,67 pC. Oxyd.

II. 0,6175 gaben 0,289 Silber = 50,33 Oxyd. Die Rechnung erfordert 50,68 pC. Silberoxyd, (C = 75).

Die neutrale Verbindung löst sich in der Wärme in Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe auf, Salpetersäure greift sie augenblicklich an und verwandelt sie in Benzoësäure.

Wirkung des Chlors auf den neutralen Körper. Durch die in einer Röhre geschmolzen erhaltene Substanz wurde 6 Tage lang ein Strom von trocknem Chlorgas geleitet, bis sie vollständig damit gesättigt war. Sie nahm hierbei bald eine tief

gelbe Farbe an und behielt bei gewöhnlicher Temperatur eine weiche Consistenz, was offenbar zeigt, dafs das erhaltene Product aus einer festen und einer flüssigen Verbindung bestehe. Beim Abkühlen bis etwa 0° wurde die Masse fest. Sie besafs einen unangenehmen, sehr stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch.

Behufs einer Analyse wurde ein Theil der Verbindung gelinde erwärmt, um das freie Chlor zu entfernen, sodann im luftleeren Raum über Schwefelsäure und kaustischem Kalk getrocknet.

I. 0,3765 zur Bestimmung des Chlors mit Aetzkalk erhitzt, gaben 0,4515 Chlorsilber = 29,59 pC. Chlor.

II. 0,3144 mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,616 CO_2 und 0,0916 HO = 53,43 C und 3,23 H.

Die analysirte Substanz bestand augenscheinlich aus zwei Verbindungen; ich suchte sie defshalb zu trennen, indem ich die Masse zwischen Fliefspapier stark prefste, welches den gröfsten Theil des flüssigen Körpers aufnahm. Der zurückgebliebene feste Theil wurde durch wiederholtes Krystallisiren aus wasserfreiem Aether, worin er sich sehr leicht löste, gereinigt. Die erhaltenen Krystalle waren grofs und platt; sie besafsen einen schwachen, durchaus nicht unangenehmen Geruch, dem des festen Chlorkohlenstoffs nicht unähnlich, jedoch minder stark. Sie haben einen sehr hohen Schmelzpunkt von 87°. Beim Sublimiren bildeten sich platte vierseitige Prismen, schimmernd wie chlorsaures Kali.

Die geschmolzene, über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknete Verbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,316 gaben 0,7658 CO_2 = 66,09 C
und 0,114 HO = 4,00 H.

II. 0,321 gaben 0,7755 CO_2 = 65,88 C
und 0,1116 HO = 3,86 H.

III.	0,3805 gaben 0,9183 CO_2		= 65,87	C
	und 0,1408 HO		= 4,11	H
IV.	0,2122 gaben 0,1380	Chlorsilber	= 16,04	Cl.
V.	0,2505 gaben 0,1675	»	= 16,49	Cl.
VI.	0,177 gaben 0,1155	»	= 16,09	Cl.

Die zu diesen Analysen verwandte Substanz war von verschiedenen Darstellungen.

Ich bedaure, aus den erhaltenen Zahlen keine wahrscheinliche Formel ableiten zu können.

Wird diese krystallinische Chlorverbindung mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit tief schwarz; es bildet sich benzoësaures Kali, Chlorkalium und ein wenig benzoësaures Aethyloxyd. Versetzt man diese alkalische Lösung mit Salzsäure im Ueberschufs, so scheidet sich beim Erkalten die Benzoësäure ab, gemengt mit einer nicht unbeträchtlichen Menge eines dunkelgefärbten, halbflüssigen Harzes, welches einen starken empyreumatischen, dem Kreosot sehr ähnlichen Geruch besitzt, so dafs demnach Benzoësäure und Chlorkalium nicht die einzigen Producte dieser Zersetzung sind.

Die erhaltene Benzoësäure wurde durch wiederholte Krystallisationen gereinigt, bei 100° getrocknet und analysirt.

0,1572 gaben 0,3986 CO_2 und 0,0734 HO, welches in 100 Theilen entspricht:

			berechnet:
C	69,15	—	68,85
H	5,19	—	4,92
O	25,66	—	26,23
	100,00	—	100,00

Die erwähnte flüssige Chlorverbindung kann mittelst Aether leicht aus dem Fliefspapier ausgezogen werden, allein sie enthält immer eine beträchtliche Quantität der festen Substanz gelöst, gerade so, wie es mit Olein und Margarin oder Stearin der Fall ist. Die Reindarstellung derselben ist mir defshalb auch

nicht gelungen, was sehr zu bedauern ist, da gerade diese flüssige Verbindung die interessantere von beiden zu seyn scheint und ihr der erwähnte stechende Geruch eigenthümlich ist. Beim Behandeln mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali liefert sie gleichfalls benzoësaures Kali, Chlorkalium und eine harzähnliche Masse, deren Menge verhältnifsmäfsig sogar gröfser zu seyn schien, als bei der festen Verbindung.

Neutrales benzoësaures Bleioxyd, durch Vermischung der Lösungen von benzoësaurem Natron und essigsaurem Bleioxyd erhalten, wurde ebenfalls der zerstörenden Destillation unterworfen. Eine geringe Menge Benzoësäure ging über, gemengt mit ein wenig eines aromatischen Oels, dessen Geruch jedoch von dem bei der Destillation des Kupfersalzes erhaltenen durchaus verschieden war. Einen neutralen krystallinischen Körper konnte ich unter den Producten nicht entdecken.

Ueber den Harn einiger Pflanzenfresser;

von *E. v. Bibra.*

Die nachfolgenden Notizen über den Harn einiger Herbivonen beschränken sich vorzugsweise auf Angabe der Bestandtheile, welche in demselben gefunden worden sind.

Diese Bestandtheile wurden im Allgemeinen auf dieselbe Weise abgeschieden oder getrennt, wie solches gewöhnlich beim menschlichen Harne geschieht, und da mir meistens so ziemlich bedeutende Mengen von Harn zu Gebot standen, habe ich gröfstentheils für die einzelnen Bestimmungen frische Mengen Harn ver-

wandt. Zur Bestimmung der Salze wurde eine gewogene Menge der Flüssigkeit so lange im Wasserbade behandelt, bis die rückständige Masse nichts mehr an Gewicht verlor, dann wurde der Rückstand geglüht und gewogen. Das vor dem Glühen erhaltene Gewicht controlirte die Menge der im Verlaufe der Analyse erhaltenen festen Bestandtheile überhaupt, und das war wenigstens annähernd, da ein vollkommen genaues Uebereintreffen aus leicht zu errathenden Gründen nicht wohl möglich ist.

Der erhaltene salpetersaure Harnstoff wurde auf reinen Harnstoff berechnet, im Verhältnifs zu 48 Harnstoff und 52 Salpetersäure.

Zur quantitativen Bestimmung der Hippursäure wurde das Verfahren von Liebig *) eingeschlagen, indem ich mich überzeugte, dafs durch dasselbe auch die kleinsten Mengen dieser Substanz aufgefunden werden. Zur Darstellung der Hippursäure in gröfserer Menge habe ich mich der gewöhnlichen Methode mittelst Salzsäure bedient. Der Harn, den ich untersucht habe, war der des Pferdes, des Schweines, des Ochsen, der Ziege und der des Feldhasen.

Harn des Pferdes.

Die Thiere, von denen der Harn genommen wurde, waren vier starke gesunde Ackerpferde. Es wurde derselbe stets aufgefangen, nachdem die Thiere von der Feldarbeit nach Hause gebracht worden waren, welches regelmäfsig zu derselben Zeit gegen Mittag geschah. Die erste Fütterungszeit war früh, und das Futter das gewöhnliche, Hafer und trockenes Heu. Alle diese Thiere hatten, wie diefs häufig der Fall ist, die Gewohnheit, den Harn nicht aufserhalb des Stalles zu entleeren. Es konnte mithin die Flüssigkeit unter ziemlich gleichen Verhält-

*) Diese Annal. Bd. L. p. 170.

nissen erhalten werden, und da man so nicht lange Zeit auf das Harnen der Thiere zu warten brauchte, lief ich zugleich die mindeste Gefahr, durch die mit dem Auffangen des Harnes beauftragte Person getäuscht zu werden.

Ich habe, mit Ausnahme der Hippur- und Benzoësäure, in qualitativer Hinsicht im Pferdeharn stets dieselben Bestandtheile gefunden, sowohl bei einem und demselben Individuum, als bei allen vier Thieren, was, da die Thiere gesund waren, wohl wenigstens in Betreff der Salze, von der gleichen Fütterungsweise herrührt, in quantitativer Beziehung aber fanden grofse Verschiedenheiten statt, und zwar besonders in Betreff der Hippursäure und des Harnstoffs.

Es ist mir wohl bekannt, dafs angenommen wird, dafs nach mäfsiger Arbeit sich im Harne der Pferde Benzoësäure, nach ruhigem Stehen hingegen Hippursäure finden soll, aber obgleich ich den Harn dieser Thiere stets untersuchte, nachdem sie gearbeitet hatten, habe ich doch meistens Hippursäure in demselben gefunden, und nur einigemal Benzoësäure; die Menge dieser letzten Säure war aber stets so gering, dafs sie gewichtlich nicht zu bestimmen war, und blofs durch das Mikroskop nachgewiesen werden konnte. Es ist kein Grund vorhanden anzunehmen, dafs in den Fällen, wo ich diese Spuren von Benzoësäure fand, gerade eine stärkere Anstrengung der Thiere Statt gefunden habe, denn die Arbeitszeit und die zu bearbeitenden Ackertheile waren stets dieselben.

Nur ungern führe ich diese Beobachtungen an, indem sie mit dem bisher Angenommenen einigermafsen im Gegensatze stehen. Aber ich wiederspreche nicht den Wahrnehmungen Anderer, sondern führe einfach an, was ich gefunden habe, und ich glaube diefs um so eher thun zu dürfen, indem ich eine ziemliche Reihe von Beobachtungen hierüber angestellt habe.

Ich habe bisweilen die Hippursäure bis zu 1,5 pC. im Pferdeharn gefunden, bisweilen blofs 0,5 und noch weniger.

Da sich in Bezug auf diese Verschiedenheiten alle vier Thiere gleich verhielten, werde ich blofs die gewichtlichen Bestimmungen von dem Harne eines und desselben Thiers angeben.

Aller Pferdeharn, den ich erhielt, war trübe, dicklich, und setzte in wenigen Minuten einen starken, gelbweisen Bodensatz ab, der sich schon aufgeschlämmt im Harn befand, wie solcher aus der Blase entleert wurde und sich unter dem Mikroskop als aus glänzenden Kugeln bestehend zeigte. Ich halte diese Kugeln für compact. Simon giebt solche als hohl an, was ich aber nicht habe finden können. Auch habe ich den Pferdeharn stets alkalisch gefunden, und nicht, wie Simon ebenfalls angiebt, sauer. Da ich den Harn jedesmal sogleich nach der Entleerung und stets noch warm empfing, kann keine Rede davon seyn, dafs die alkalische Reaction durch später entwickeltes Ammoniak bedingt sey. Sie rührt von den im Harne aufgelösten Salzen her. Die Menge der festen Bestandtheile überhaupt habe ich zwischen 12,5 bis 8,5 pC. gefunden.

Das specifische Gewicht betrug im Mittel vieler Versuche 1,045.

Zwei Analysen vom Harne desselben Thieres zu verschienen Zeiten aufgestellt, ergaben :

	I.		II.
Im Wasser lösliche Extractivstoffe	21,32	—	19,25
In Alkohol lösliche Extractivstoffe	25,50	—	18,26
In Wasser lösliche Salze . . .	23,40	—	40,00
In Wasser unlösliche Salze . .	18,80	—	
Harnstoff	12,44	—	8,36
Hippursäure	12,60	—	1,23
Schleim	0,05	—	0,06
Wasser	885,09	—	912,84
	1000,00	—	1000,00.

In I. also fester Rückstand 114,11, in II. 87,16.

Wie verschieden bisweilen das quantitative Verhältnifs der Salze ist, zeigen nachstehende Versuche. Es wurde gefunden in 100,00 des Salzgemenges :

	I.		II.
Kohlensaure Kalkerde	12,50	—	31,00
Kohlensaure Talkerde	9,46	—	13,07
Kohlensaures Kali	46,09	—	40,33
Kohlensaures Natron	10,33	—	
Schwefelsaures Kali	13,04	—	9,02
Chlornatrium	6,94	—	5,60
Kieselerde	0,55	—	0,98
Verlust	1,09	—	
	100,00	—	100,00.

Eisen habe ich stets, doch nur in unbestimmbarer Menge, gefunden. Fluor konnte ich nicht nachweisen.

Der Bodensatz, der sich nach einiger Ruhe im Pferdeharn von selbst absetzt, besteht seinen eigentlichen Bestandtheilen nach aus kohlensaurer Kalk- und Talkerde, neben einer gewissen Menge einer organischen Substanz, welche auch durch das sorgfältigste Auswaschen nicht von demselben zu trennen ist. Bisweilen finden sich auch ziemlich fest anhaftend in Wasser lösliche Salze in demselben, die aber durch längeres Waschen zu entfernen sind, obgleich das Waschen selbst sehr langsam von Statten geht. Die gröfste Menge desselben besteht aber aus kohlensaurem Kalke.

Es wurde gefunden :

Kohlensaure Kalkerde	80,9	—	87,2	—	87,5
Kohlensaure Talkerde	12,1	—	7,5	—	8,2
Organische Substanz	7,0	—	5,3	—	4,3
	100,0	—	100,0	—	100,0.

Harn des Schweines.

Der Harn wurde noch warm aus der Harnblase frisch geschlachteter Thiere genommen. Er war hell, fast geruchlos, reagirte alkalisch und hatte ein specifisches Gewicht von 1,012 bis 1,010.

Es wurde in zwei Fällen gefunden:

	I.		II.
In Wasser lösliche Extractivstoffe	1,42	—	1,12
In Alkohol lösliche Extractivstoffe	3,87	—	3,99
In Wasser lösliche Salze . . .	9,09	—	8,48
In Wasser unlösliche Salze	0,88	—	0,80
Harnstoff	2,73	—	2,97
Schleim	0,05	—	0,07
Wasser	981,96	—	982,57
	1000,00		1000,00.

Der Aschenrückstand von I. enthielt:

Chlornatrium mit wenig Chlorkalium	53,1
Schwefelsaures Natron	7,0
Kohlensaures Kali	12,1
Phosphorsaures Natron	19,0
Phosphorsaure Kalk- und Talkerde, Spur von Kieselerde, und ein wenig Eisen	8,8
	100,0.

Die nämlichen Salze des Harns waren ebenfalls im Harn von anderen Thieren derselben Art, und wie es schien, auch quantitativ in ziemlich ähnlichem Verhältnifs.

Ich habe bei jeder der so oben angeführten Analysen die Menge von 100 Grm. untersucht, habe aber keine Spur von Hippursäure oder Benzoësäure in dieser Quantität nachweisen können. Bei zwei weiteren Versuchen mit frischem Harne, glaube ich unter dem Mikroskope Nadeln von Hippursäure gefunden zu haben, als die Aetherlösung, in welcher sie enthalten

seyn müssen, verdunstet wurde. Jedenfalls war aber ihre Menge ganz aufserordentlich gering.

Es mag eben nicht gänzlich überflüssig erscheinen, in diesem Falle auf Harnsäure zu suchen, da keine, oder eine zweifelhafte Spur von Hippursäure gefunden wurde, und wenn man nebenher die so gemischte Nahrung der Schweine bedenkt, die bekanntlich Fleischkost keineswegs verschmähen, allein auch von Harnsäure fand ich keine Spur.

Harn des Ochsen.

Der Harn wurde von mehreren Thieren genommen, welche zur Feldarbeit bestimmt waren, welche aber sämmtlich mehrere Tage geruht hatten. Er wurde zur Morgenzeit und kurz nach der Fütterung der Thiere eingesammelt.

Es wurde hier Aehnliches wie bei den Pferden gefunden, indem die Bestandtheile in quantitativer Beziehung ziemlich variirten.

Das specifische Gewicht des Ochsenharns habe ich zwischen 1,040 bis 1,032 gefunden.

Der Harn war, jedoch nicht sehr intensiv, dunkelgelb gefärbt, stets vollkommen klar und von eigenthümlichem, jedoch nicht eben widerlichem Geruche.

Die folgenden Analysen wurden mit dem Harne eines und desselben Thieres, jedoch zu verschiedenen Zeiten, angestellt. Es wurde gefunden :

	I.		II.
In Wasser löslicher Extractivstoff	22,48	—	16,43
In Alkohol löslicher Extractivstoff	14,21	—	10,20
In Wasser lösliche Salze . . .	24,42	—	25,77
In Wasser unlösliche Salze . .	1,50	—	2,22
Harnstoff	19,76	—	10,21
Hippursäure	5,55	—	12,00
Schleim	0,07	—	0,06
Wasser	912,01	—	923,11
	1000,00	—	1000,00.

Der Salzrückstand enthielt:

Kohlensaure Kalkerde . .	1,07
Kohlensaure Talkerde . .	6,93
Kohlensaures Kali	77,28
Schwefelsaures Kali . . .	13,30
Chlornatrium	0,30
Kieselerde	0,35
Spur von Eisen, Verlust .	0,77
	100,00.

Obgleich diese Salze quantitativ ebenfalls variirten, ich fand z. B. in der Asche später 14,22 bis 16,0 pC. Chlornatrium, war doch im Harn der Ochsen stets *mehr* kohlensaures Alkali als im Pferdeharn, und umgekehrt *weniger* kohlensaure Kalk- und Talkerde.

Ich habe bisweilen bedeutende Mengen von Hippursäure in demselben gefunden, manchmal aber auch wieder so wenig, dafs die Mengen desselben kaum nachweisbar waren.

Zu andern Zwecken beabsichtigte ich mir eine gröfsere Menge dieser Säure zu verschaffen, und wendete hierbei das in früherer Zeit von Liebig angegebene Verfahren an, wobei der eingeengte Harn einfach mit Salzsäure gesättigt und die auf diese Weise unrein erhaltene Hippursäure durch Lösen in Kali und durch Behandlung mit Thierkohle etc. wieder gereinigt wird.

Aber bei ganz gleichen Quantitäten Harn und gleich grofser Quantität derselben Säure, bei derselben Temperatur während des vorhergegangenen Abdampfen des Harns (nie über + 70° R.), kurz ganz unter den nämlichen Verhältnissen, bekam ich nicht selten, aus der meist verwendeten Menge von zwei Litres, keine wägbare Spuren, während ich auf der andern Seite bisweilen wieder sehr reiche Ausbeute erhielt. Der Harnstoff, in Betreff der Menge wohl auch wechselnd, zeigte indefs diese Erscheinung nie in so hohem Grade, als die Hippursäure.

Dieser quantitative Wechsel der in Rede stehenden Säure, fand bei einem und demselben Thiere statt, es mochte nun mehrere Tage geruht haben oder nicht, und er wiederholte sich bei dem Harn aller Thiere, den ich zur Darstellung einer gröfseren Menge von Hippursäure benützte.

Das Futter der Thiere war gleichmäfsig, und bestand aus frischem Klee und nur wenigem trockenen Heu.

Harn der Ziege.

Ich habe den Ziegenharn nicht so häufig und in solcher Menge erhalten können, als den der vorher genannten Herbivoren. Die beiden Thiere, deren Harn ich untersuchte, verliefsen den Stall nie und wurden beide mit sogenannten schlechten Futterkräutern, saurem Heu und dergleichen gefüttert. Der Harn war hell, von eigenthümlichem, aber scharfem Geruch, alkalisch, und hatte ein specifisches Gewicht von 1,009 bis 1,008. Es wurde gefunden :

	I.		II.
In Wasser lösliche Extractivstoffe	1,00	—	0,56
In Alkohol lösliche Extractivstoffe	4,54	—	4,66
In Wasser lösliche Salze . . :	8,50	—	8,70
In Wasser unlösliche Salze . .	0,80	—	0,40
Harnstoff	3,78	—	0,76
Hippursäure	1,25	—	0,88
Schleim	0,06	—	0,05
Wasser	980,07	—	983,99
	1000,00	—	1000,00.

Die Asche enthielt :

Kohlensaure Talkerde mit wenig Kalkerde . .	0,73
Schwefelsaures Natron	2,50
Chlornatrium	1,47
Kohlensaures Natron mit wenig Kali	5,30
	10,00.

Auch hier bemerkt man ein bedeutendes Uebergewicht der kohlensauren Alkalien gegen die kohlensauren Erden, ähnlich wie beim Harne der Ochsen. Die Menge der Hippursäure wechselte ebenfalls sehr, wie ich mich noch in andern Versuchen überzeugte, nicht viel weniger jene des Harnstoffs.

Harn des Feldhasen.

Der Harn wurde auf *die* Art erhalten, dafs die Thiere, welche während eines Wintermorgens auf dem Felde geschossen wurden, in kleinen Parthien möglichst schnell nach Hause gebracht und der Harn durch äufserliches Drücken in der Gegend der Harnblase entleert wurde. Diefs geschah für jedes Individuum in ein eigenes Gefäfs, um zufällig verunreinigten oder blutigen Harn entfernen zu können.

Die ganze, auf solche Art von siebzig und etlichen Thieren erhaltene Menge betrug kaum 1,5 Litre.

Ich war zu jener Zeit (December 1843) dergestalt mit anderweitigen Untersuchungen beschäftigt, dafs ich keine vollständige Analyse der Flüssigkeit unternehmen konnte, sondern dieselbe mir in zwei Partien einengte und die eine einäscherte, um später die Asche untersuchen zu können, die andere aber, 700 Grm., durch Versetzen mit Salzsäure auf Hippursäure prüfte.

Es wurde auf diese Weise eine kleine Menge eines krystallinischen Niederschlags erhalten, der unter dem Mikroskop deutliche Prismen von Hippursäure zeigte. Die 700 Grm. frischer Harn ergaben 0,05 Grm., für 100,0 Grm. mithin 0,007.

Die Asche enthielt :

Chlornatrium mit wenig Chlorkalium . .	7,12
Schwefelsaures Natron	16,82
Kohlensaures Natron	9,84
Phosphorsaures Natron	53,05
Phosphorsaure Kalk- und Talkerde . . .	13,17
	100,00.

Der Harn war trübe, reagirte alkalisch und setzte, auf ähnliche Weise wie der Pferdeharn, einen weifslichen Bodensatz ab, der unter dem Mikroskop sich als aus kleinen Kügelchen bestehend zeigte.

Diese Kügelchen waren aber bedeutend kleiner, als jene im Pferdeharn, und bestanden zum gröfsten Theil aus phosphorsaurer Talkerde.

Die Thiere, von denen dieser Harn erhalten worden war, waren wohl alle, bevor sie getödtet wurden, einer mehr oder minder heftigen Bewegung ausgesetzt.

In den Sommermonaten dieses Jahres (1844) liefs ich eine weitere Menge Harn aufsammeln, und das zwar auf dieselbe Weise, wie oben angegeben wurde. Doch wurden hiezu blofs solche Exemplare verwendet, die ruhig auf dem Felde gelegen, und welche, ehe sie getödtet wurden, höchstens eine ganz kurze Strecke gelaufen waren.

Der ganz frisch entleerte Harn reagirte schwach alkalisch, war von eigenthümlichem Geruche und trübe, mit Ausnahme dessen eines einzigen Thieres, welcher vollkommen klar erschien. Er setzte nach sechsstündigem Stehen auf der Oberfläche Krystalle von phosphors. Ammoniak-Talkerde ab. Sein specifisches Gewicht war 1,050.

Es wurden gefunden :

In Wasser lösliche Extractivstoffe	32,68.
In Alkohol lösliche Extractivstoffe	9,58.
Harnstoff	8,54.
In Wasser lösliche Salze	23,70.
In Wasser unlösliche Salze	12,64.
Wasser	912,86.
	1000,00.

Die Asche bestand aus

Chlornatrium mit wenigem Chlorkalium . . .	22,49
Schwefelsaurem Natron	29,97
Kohlensaurem Natron	8,73
Phosphorsaurem Natron	4,39
Phosphorsaurer Kalkerde	12,00
Phosphorsaurer Talkerde	22,42
	100,00.

Während also früher für die phosphorsauren Erden nur 13,17 sich ergeben hatten, enthielt dieselbe jetzt 34,42 pC. derselben, was aber nicht besonders auffallend erscheint, wenn man bedenkt, dafs die Nahrung der Thiere im Sommer, wo ihnen noch alle Feldfrüchte zu Gebot stehen, eine ganz andere seyn wird, als im Winter.

Bei der für diesen Zweck in Untersuchung gezogenen Menge von 100 Grm. des Harnes konnte keine mit Sicherheit wägbare Menge von Hippursäure gefunden werden, allerdings aber finden sich unter dem Mikroskope Nadeln von Hippursäure. Es war mithin diese Substanz im Harne, aber in sehr geringer Menge.

Wird Pferdeharn mit Salzsäure behandelt, so fällt, wie bekannt, die Hippursäure braun gefärbt und unrein aus der Flüssigkeit. Löst man diesen Rückstand in Kalilauge und filtrirt, so erhält man auf dem Filter eine schwarzbraune Substanz, die beim Trocknen, wenn sie zur gehörigen Zeit vom Filter genommen worden ist, ein ebenfalls tief schwarzbraun gefärbtes Pulver darstellt. — Wird die saure Flüssigkeit, von der die Hippursäure abfiltrirt worden ist, mit Kali versetzt, so erhält man einen ziemlich voluminösen bräunlichen Niederschlag, der getrocknet schwarzbraun wird. Die frisch gefällte Masse läfst sich gut auswaschen und das Waschwasser läuft zuletzt voll-

kommen ungefärbt ab. Glüht man den getrockneten Niederschlag, so erhält man einen Rückstand, der etwas über die Hälfte seines vorherigen Gewichtes an Talkerde enthält.

Ich sage etwas über die Hälfte, weil es mir nicht gelungen ist, gleiche Resultate in dieser Beziehung zu erhalten; ich habe von 50 bis 66 pC. Talkerde erhalten. Es scheint demnach die Talkerde mit der braunen organischen Substanz keine eigentliche chemische Verbindung eingegangen zu haben, obgleich einigen andern Erscheinungen zu Folge diefs wieder der Fall zu seyn scheint. Ich habe indefs diese Versuche nicht verfolgt, aus Gründen, die ich weiter unten angeben werde.

Wird der durch Kali erhaltene Niederschlag, einerlei ob noch feucht oder getrocknet, mit Salzsäure gekocht, so wird er zersetzt. Es scheiden sich kleine braunschwarze Flocken ab, und die Talkerde bleibt in Auflösung. Erhitzt man dieselbe etwa 20 Minuten, wobei man die Temperatur nicht eben zum Kochen zu steigern braucht, so scheidet sich die braune Substanz vollkommen ab, und die oben stehende saure Flüssigkeit ist nur wenig gefärbt, diefs rührt davon her, weil die frisch ausgeschiedene Substanz nicht gänzlich unlöslich in der Säure ist.

Es läfst sich dieselbe vollkommen gut auswaschen, so dafs keine Spur von Salzsäure mehr zurück bleibt und stellt beim Trocknen ein braunschwarzes Pulver dar, welches der Huminsäure vollkommen ähnlich ist. — Alkalien und kohlensaure Alkalien lösen diese Substanz, besonders erstere, mit Leichtigkeit, und sie wird aus der Lösung durch ein Talkerdesalz, unter denselben Umständen, wie zuerst, niedergeschlagen. Dafs man sie aus dem Pferdeharn durch Zusatz von Kali erhält, wird durch den Talkgehalt desselben bedingt. — Wasser scheint eine Spur aufzunehmen, indem es sich, längere Zeit damit in Berührung gelassen, gelblich färbt. Salpetersäure und Salzsäure werden ebenfalls etwas gefärbt, doch nur sehr unbedeutend. — Schwe-

felsaure Alkalien, Chlornatrium und Salmiak, Essigsäure und Phosphorsäure lösen sie nicht. Alkohol hingegen löst sie.

Diese Substanz hat, wie man sieht, viele Aehnlichkeit mit einer Huminverbindung. Eine alkalische Huminlösung wird auf dieselbe Weise durch ein zugesetztes Talkerdesalz gefällt und eben so durch Talkerde wieder getrennt *) und das Verhalten zu andern Agentien, mit Ausnahme des Alkohols, ist dasselbe.

Ich habe dieselbe im Harne aller Herbivoren gefunden, den ich untersucht habe, und im Pferdeharn, ausgeschieden auf die oben angegebene Weise, in der Menge von 0,1 pC.

Ich habe über diesen Körper keine weiteren Uutersuchungen angestellt, denn Scherer, der mir das Vergnügen machte mich zu besuchen, erkannte, als ich ihm die Niederschläge zeigte, ihn für denselben, den er schon vorher im menschlichen Harne gefunden hatte, und da Scherer gegenwärtig mit einer Arbeit über die Extractivstoffe des Harns beschäftigt ist, wird er die Resultate seiner Untersuchungen und die Zusammensetzung der fraglichen Substanz seiner Zeit bekannt machen.

---

*) Auch die durch Alkalien lösliche Substanz des Guano wird durch Talkerdesalze gefällt. Man kann auf diese Weise durch Zusatz von Talkerde die Harnsäure aus dem Guano im ziemlich reinem Zustande erhalten, und ich habe mir so eine gewisse Menge der Substanz verschafft. Wird Guano mit Wasser behandelt, so erhält man einen braunen Auszug, der durch Säuren gröfstentheils zu fällen ist, und der keine bemerkbaren Mengen von Harnsäure enthält. Wenigstens war diefs bei der von mir untersuchten Sorte von Guano der Fall; Bertels fand diefs nicht. — Zieht man die mit Wasser erschöpfte Substanz mit Kali aus, so erhält man eine tief braune Flüssigkeit, aus welcher durch Salzsäure die Harnsäure, aber zugleich auch eine braune Substanz gefällt wird. Setzt man aber vor der Behandlung mit Säure salzsaure Talkerde zur braunen Flüssigkeit, so fällt die braune Substanz, die ich für eine Huminverbindung halte, mit Talkerde aus der Flüssigkeit, die dann blofs schwach gelblich gefärbt erscheint, und aus welcher man die Harnsäure durch Salzsäure ausfällen kann. Die so erhaltene Harnsäure des Guano ist nur schwach gelblich gefärbt.

Als ich Pferdeharn, von dem ich einen Theil *frisch* untersucht hatte, und der viel Hippursäure enthielt, acht Wochen hindurch in einem stets erwärmten Zimmer leicht bedeckt stehen liefs, fand ich nach Verlauf dieser Zeit alle Hippursäure in Benzoësäure umgeändert. Der Harn entwickelte viel Ammoniak, hatte aber keinen fauligen Geruch. Oben auf hatte sich eine Salzkruste gebildet, die sich unter dem Mikroskop als aus compacten Kugeln bestehend zeigte, die beim Drücken in kleine Krystalle zersprangen. Sie bestanden zum gröfsten Theile aus kohlensaurer Kalkerde und Talkerde.

Ueber die Milchsäure;
von *J. Pelouze.*

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3 sér. T. VII. p. 1.)

Die Abhandlung, welche ich die Ehre habe, der Akademie vorzulegen, kann als die Fortsetzung einer Arbeit über die Milchsäure betrachtet werden, welche wir, Hr. Jules Gay-Lussac und ich *), gemeinschaftlich im Jahre 1833 unternommen hatten. Seit jener Epoche ist die Geschichte der Milchsäure allerdings durch einige wichtige Beobachtungen bereichert worden, allein die Arbeiten, deren Gegenstand sie gewesen, waren hauptsächlich darauf berechnet, ihre Entstehungsweise auszumitteln und Verfahrungsarten aufzufinden, um sie künstlich darzustellen. Das Studium ihrer chemischen Eigenschaften ist dagegen ziemlich vernachläfsigt worden, und was wir davon wissen, steht

---

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. VII. S. 40.

weit hinter dem Stand unserer Kenntnisse einer grofsen Anzahl organischer Körper zurück, welche viel weniger interessant sind, als die Milchsäure. Nichts desto weniger ist diese Säure eine der verbreitetsten Materien in der thierischen Oekonomie und in den Pflanzen, wo sie irgend eine wichtige Rolle zu spielen scheint. Sie ist fertig gebildet *) in der Milch enthalten und bildet sich in grofser Menge beim Sauerwerden dieser Flüssigkeit. Bertrand und Barreswil haben ihre Gegenwart in dem Magensaft **) dargethan.

Aus einigen Beobachtungen des Herrn Gobley, welche noch nicht veröffentlicht sind, geht ferner hervor, dafs sie sich auch im Eigelb im freien Zustande vorfindet.

Man findet sie in allen Pflanzensäften, deren geistige Gährung keinen regelmäfsigen Verlauf genommen hat, in dem verdorbenen Mehl aller Getreidearten, in der Gerberlohe, in dem sauren Wasser der Stärkefabrikanten; sie bildet sich ferner, wenn irgend ein Zucker, welcher Klasse er angehöre, bei einer Temperatur von 20° — 30° und Gegenwart eines kohlensauren Alkalis oder Erdsalzes mit einem Ferment, besonders aber mit dem käsigen Stoffe der Milch zusammengebracht wird.

Die Buttersäuregährung, welche unmittelbar auf die Milchsäuregährung des Zuckers, des Gummis und der Stärke folgt, trägt ihrerseits noch zur Erhöhung des Interesses bei, welches die Milchsäure schon an und für sich sowohl in chemischer als physiologischer Hinsicht verdient.

Die Milchsäure ist eine farblose Flüssigkeit, in jedem Verhältnifs in Wasser und Alkohol löslich, von rein saurem Geschmack, welcher in hohem Grade stark und beifsend ist. Ihre

*) Nach Haidlen (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLV. S. 265.) enthält die normale Milch keine Milchsäure.

**) Enderlin (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLVI. S. 123.) fand keine Milchsäure in dem Magensafte eines Hingerichteten.

Zusammensetzung, welche sehr einfach ist, wurde gleichzeitig einerseits von Mitscherlich und Liebig *), andererseits von J. Gay-Lussac und mir bestimmt. Ihre Formel ist:

$$C_6\ H_6\ O_6 = C_6\ H_5\ O_5,\ HO.$$

Die Einwirkung der Wärme auf die Milchsäure ist in hohem Grade bemerkenswerth.

Bei einer Temperatur von 130°, welche man indessen auch ohne Uebelstand erhöhen kann, destillirt von dieser Säure eine farblose Flüssigkeit ab, welche nichts anderes als reines Wasser ist, welches eine kleine Quantität Milchsäure in Auflösung enthält. Nach einer ziemlich langen Zeit, wenn sich kein Wasser mehr entwickelt, ist diese Operation beendigt; der Rückstand hat alsdann eine schwachgelbe Farbe angenommen, er ist fest, leicht schmelzbar, aufserordentlich bitter und beinah unlöslich in Wasser geworden, löst sich dagegen mit Leichtigkeit in Alkohol und Aether. Während dieser Reaction entwickelt sich kein Gas irgend welcher Art; sie ist eine einfache Entwässerung der Milchsäure.

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften des festen Rückstandes, welchen ich so eben erwähnt habe, gestatten keinen Zweifel über seine wahre Natur. Er ist wasserfreie Milchsäure, wie sie in den milchsauren Salzen existirt. Er wird in der That ausgedrückt durch die Formel:

$$C_6\ H_5\ O_5.$$

Durch anhaltendes Sieden mit Wasser oder durch längere Behandlung mit kaltem Wasser, oder durch fortdauernde Einwirkung der feuchten Luft, verwandelt er sich wieder in gewöhnliche Milchsäure. Dieser Uebergang erfolgt, so zu sagen, augenblicklich, durch die Einwirkung löslicher Basen, und gerade in dieser Beziehung habe ich eine sehr grofse Anzahl von Versuchen angestellt. Kalkmilch giebt mit der unlöslichen Milchsäure das gewöhnliche

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. VII. S. 48.

Kalksalz mit 6 Aeq. Wasser. Ich habe die Sättigungscapacität dieses Salzes bestimmt und daraus das gewöhnliche Milchsäurehydrat wieder dargestellt. Die Milchsäure mufs also zu der geringen Anzahl von Säuren gerechnet werden, welche durch die Einwirkung der Wärme ihr salinisches Wasser, d. h. das Wasser, welches sie gegen Basen austauschen, verlieren. Ich habe schon vor 12 Jahren diese Eigenschaft an der Maleïnsäure und Fumarsäure *) nachgewiesen und später mit Liebig bei der Oenanthsäure **) wieder gefunden.

Die Abscheidung des Wassers der Milchsäure erfolgt jedoch immer viel langsamer, als bei den vorhergenannten Säuren, und diefs ist auch ohne Zweifel der Grund, wefshalb sie uns entgangen war. Ich mufs noch darauf aufmerksam machen, dafs diese Abscheidung bei einer Temperatur erfolgt, bei welcher wir in der Regel kein Bedenken tragen, die meisten unserer organischen Substanzen zu trocknen; diese Beobachtung zeigt, mit welcher Vorsicht man bei diesen Untersuchungen zu Werke gehen mufs.

Der Einwirkung des trocknen Ammoniaks ausgesetzt, absorbirt die Milchsäure ein Aequivalent, und bildet damit eine eigenthümliche Verbindung:

$$C_6\ H_5\ O_5,\ NH_3$$

in welcher das Ammoniak nicht aufgehört hat, durch die gewöhnlichen Reactionsmittel nachweisbar zu seyn.

Ich habe gezeigt, dafs die Oenanthsäure eine Verbindung derselben Art eingeht, eine Verbindung, welche man vielleicht zu den Amiden rechnen dürfte.

Die Milchsäure, oder besser gesagt, die wasserfreie Säure, widersteht einer Temperatur von beiläufig 250°. Bei dieser Temperatur beginnt die Entwicklung von Gasen. Sie bestehen

*) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. X. S. 180.

**) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XIX. S. 246.

aus Kohlenoxyd, dem nur 4—5 Volumprocente Kohlensäure beigemischt sind; das Verhältnifs dieses letzteren Gases steigt allmälig, gegen das Ende der Operation beträgt es beiläufig die Hälfte des Kohlenoxydes. Es scheint sich während dieser Operation übrigens kein Kohlenwasserstoff zu bilden.

Während der Gasentwicklung erscheinen verschiedene flüchtige Körper, welche sich in der Vorlage verdichten. Ich will zuerst von einem schönen krystallisirbaren Stoffe sprechen, welchen wir, Jules Gay-Lussac und ich, unter dem Namen *wasserfreie Milchsäure* beschrieben haben. Dieser unpassende Name mufs verworfen, und vielmehr der vorherbeschriebenen Substanz zugestanden werden, welche in der That die Zusammensetzung der organischen Materie in den bis zum Aeufsersten getrockneten Lactaten besitzt. Die krystallinische Substanz, welche ich *Lactid* nennen will (ein Name, welcher schon von Hrn. Gerhardt vorgeschlagen worden ist), hat in mehreren Discussionen über die Constitution der organischen Säure eine wichtige Rolle gespielt. Da dieser Körper überdiefs kein Analogon in der Chemie besitzt, und auch in anderer Beziehung sehr interessant ist, so hielt ich es für zweckmäfsig, unsere älteren Analysen zu controliren und die Umwandlung desselben in gewöhnliche Milchsäure nochmals zu constatiren. Unter diesem doppelten Gesichtspunkte habe ich die Analyse wiederholt. Das Lactid ist in der That nach der Formel :

$$C_6\ H_4\ O_4$$

zusammengesetzt, und diese Formel erklärt einerseits seine Bildung während der trocknen Destillation, andererseits seine Umwandlung in Milchsäure, durch den Einflufs des Wassers oder wasserhaltiger Basen.

Es existiren demnach zwei neutrale Körper,

$$C_6\ H_5\ O_5 \text{ und}$$

$$C_6\ H_4\ O_4,$$

welche keine Milchsäure sind, welche sich aber bei der Destil-

lation aus dieser Säure durch Verlust von 1 oder 2 Aequivalenten Wasser bilden, und welche sich direct oder indirect wieder durch Wasseraufnahme in diese Säure zurückführen lassen.

Das Hydrat der Milchsäure, welches sich durch Einwirkung des Wassers oder feuchter Luft aus dem Lactid erzeugt hat, ist durchsichtig, farblos und von vollkommner Reinheit.

Die ganz eigenthümliche Zusammensetzung des Lactids liefs mich vermuthen, dafs es mit Ammoniak eine Amidverbindung erzeugen würde, denn diese sind, analytisch ausgedrückt, nichts anderes, als Ammoniaksalze, denen die Elemente eines Aequivalentes Wasser entzogen worden sind. Der Erfolg hat meiner Erwartung entsprochen.

Setzt man den Körper

$$C_6\ H_4\ O_4$$

der Einwirkung des Ammoniakgases aus, so wird er allmälig flüssig, während das Ammoniak unter Wärmeentwickelung absorbirt wird. Es entsteht eine neue Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Analyse und Synthese ausgemittelt worden ist.

Das *Lactamid* — diesen Namen schlage ich für die neue Verbindung vor — besteht aus 1 Aeq. Lactid $C_6\ H_4\ O_4$ und 1 Aeq. Ammoniak, allein dieses Ammoniak ist latent, wie in den übrigen Amidverbindungen. Verdünnte Säuren und Alkalien scheiden es nur in der Wärme und immer sehr langsam ab. Das Lactamid löst sich in Wasser ohne Veränderung, und unter einem Druck, der einer über 100° liegenden Temperatur entspricht, verwandelt es sich in gewöhnliches milchsaures Ammoniak. Kalkmilch zersetzt es allmälig unter Ammoniakentwicklung Kleesäure scheidet aus dem Kalksalze gewöhnliche Milchsäure ab.

Das Lactamid scheint sich weder mit Säuren, noch mit Basen verbinden zu können; es übt keine Wirkung auf Pflanzenfarben. Alkohol löst es in beträchtlicher Menge; beim

Abkühlen schiefst es in schönen Krystallen von vollkommner Weifse und Durchsichtigkeit an, deren Grundform ein grades rectangulaires Prisma ist.

Unabhängig von dem Lactid, dessen Gegenwart in den Destillationsproducten der Milchsäure ich so eben erwähnt habe, liefert die Zersetzung dieser Säure noch einen andern Körper, welchen ich *Lacton* nennen möchte, da er mir zu der Milchsäure in demselben Verhältnifs zu stehen scheint, wie das Aceton zur Essigsäure.

Man erhält diesen Körper rein, wenn man die Destillationsproducte der Milchsäure einer gelinden Wärme aussetzt. Sobald die Temperatur auf 120° gestiegen ist, mufs die Destillation unterbrochen werden. Man wascht das Destillat mit geringen Quantitäten Wassers, wodurch sich ein Theil desselben löst, während ein anderer auf die Oberfläche steigt. Man nimmt diese leichtere Schichte ab, läfst sie ein Paar Tage über Chlorcalcium stehen und unterwirft sie einer letzten Destillation.

Das durch die Zersetzung der Milchsäure entstehende Lacton ist ein Hydrat. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel:

$$C_{10}\ H_8\ O_4,\ HO$$

ausgedrückt. Diefs kann in keiner Weise befremden, da es sich in Gegenwart einer sehr beträchtlichen Wassermenge bildet. Das Lacton hat eine solche Verwandtschaft zum Wasser, dafs man es mehrmals hinter einander über Chlorcalcium rectificiren kann, ohne es wasserfrei zu erhalten. Zu dem Ende mufs es, wie bereits bemerkt, mehrere Tage damit in Berührung bleiben.

Das wasserfreie Lacton stellt eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit dar, deren Farbe bei Zutritt von Luft nach und nach dunkler wird. Es hat einen brennenden Geschmack und einen eigenthümlichen aromatischen Geruch. Es ist leichter als Wasser und löst sich in bemerklicher Quantität darin auf.

Es entzündet sich leicht und brennt mit einer schönen blauen Flamme ohne Ausscheidung von Kohle. Sein Siedpunkt liegt bei 92° C.

Das wasserfreie Lacton wird durch die Formel:

$$C_{10}\ H_8\ O_4$$

dargestellt; es entsteht aus der Milchsäure, indem zwei Aequivalente Wasser und zwei Aequivalente Kohlensäure austreten

$$\underbrace{2\ C_6\ H_5\ O_5}_{\text{Milchsäure}} = \underbrace{C_{10}\ H_8\ O_4}_{\text{Lacton}} + 2\ CO_2 + 2\ HO$$

oder aus Lactid, indem nur Kohlensäure austritt:

$$\underbrace{2\ C_6\ H_4\ O_4}_{\text{Milchsäure}} = \underbrace{C_{10}\ H_8\ O_4}_{\text{Lacton.}} + 2\ CO_2$$

Seine Bildung durch Destillation der freien Milchsäure hat durchaus nichts Aufsergewöhnliches; schon vor längerer Zeit haben wir, Prof. Liebig und ich, nachgewiesen, dafs die Essigsäure durch die Einwirkung der Wärme allein beträchtliche Quantitäten Aceton *) liefert, und auch in dieser Beziehung gleichen sich also Aceton und Lacton.

Unter den flüchtigen Producten der trockenen Destillation der Milchsäure habe ich bereits Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser, eine kleine Menge gewöhnlicher Milchsäure, Lactid und Lacton erwähnt. Ich habe noch hinzuzufügen, dafs sich aufserdem eine kleine Quantität Aceton bildet, ferner eine stark riechende Flüssigkeit, welche unlöslich in Wasser ist; ich kenne bis jetzt nicht die Natur derselben. Die Destillation beginnt gegen 250° und ist etwa bei 300° vollendet; bei dieser letzteren Temperatur bleibt in der Retorte nur schwer verbrennliche Kohle zurück, deren Gewicht beiläufig den zwanzigsten Theil der angewendeten Säure beträgt.

Bei einem Versuche, der acht Stunden dauerte, gaben 80

---

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XIX. p. 286.

Grm. Milchsäurehydrat (C_6 H_8 O_6) welche bei einer von 250° —300° steigenden Temperatur destillirt wurden, 48 Grm. flüssiger Substanzen *), 5,5 Grm. Kohle und 26,5 Grm. Gas, von welchem der gröfste Theil Kohlenoxyd war.

Ein eigenthümlicher Umstand, den ich nicht unerwähnt lassen darf, machte mich auf eine interessante Eigenschaft der Milchsäure aufmerksam. Eine gewisse Quantität dieser Säure war aus dem Kalksalze abgeschieden worden, wie man es durch die Gährung des Traubenzuckers bei Gegenwart von Caseïn und Kreide erhält; diese Säure zersetzte sich bei einer weniger hohen Temperatur, als solche, welche auf gleiche Weise aus Milchzucker dargestellt worden war, und was mich noch mehr in Erstaunen setzte, ihre Zerlegung lieferte ein Kohlenoxyd, welches durchaus kohlensäurefrei war, denn es brachte in Kalkwasser nicht die geringste Trübung hervor; und erst nachdem sich sehr grofse Quantitäten des ersteren Gases entwickelt hatten, kamen zuletzt auch kleine Mengen Kohlensäure.

In Folge dieser Beobachtung habe ich längere Zeit an die Existenz zweier Milchsäuren geglaubt, bis ich erkannte, dafs die Verschiedenheit von der Gegenwart einer kleinen Menge Schwefelsäure herrührt. Die Säure, welche sich bei einer niedrigeren Temperatur zerlegte, war nämlich aus milchsaurem Kalke durch

---

*) Diese flüssigen Producte setzen beim Abkühlen veränderliche Quantitäten von Lactid ab. Mit den Zersetzungsproducten der Milchsäure gemengt, scheint dieser Körper an der feuchten Luft viel schneller sich in diese Säure zurück zu verwandeln, als wenn er rein ist. Behandelt man das Destillat der Milchsäure nach einigen Tagen mit Wasser, so löst es sich beinah vollständig in dieser Flüssigkeit auf, es schlägt sich nur eine sehr kleine Menge fester Materie, welche fast nur aus wasserfreier Milchsäure besteht, nieder. Die filtrirte Flüssigkeit enthält kaum etwas anderes als gewöhnliche Milchsäure.

einen kleinen Ueberschufs von Schwefelsäure abgeschieden, und dann zur Entfernung des Gypses in Alkohol aufgelöst worden*).

Nachdem diese Thatsache einmal erkannt war, vermochte ich reines Kohlenoxyd aus jeder Milchsäure und jedem milchsauren Salze ganz unabhängig von der Darstellungsart hervorzubringen.

Vermischt man Milchsäure oder ein milchsaures Salz, z. B. milchsaures Eisenoxydul mit seinem fünf- oder sechsfachen Gewichte Schwefelsäure und setzt das Gemenge einer gelinden Wärme aus, so stellt sich alsbald ein lebhaftes Aufbraufsen ein, indem sich eine reichliche Menge reinen Kohlenoxyds entwickelt. Die Mischung färbt sich hierbei dunkelbraun und liefert, wenn man sie nach beendigter Gasentwicklung mit Wasser behandelt, einen schwarzen Körper, welcher dem äufseren Ansehen nach der Ulminsäure gleicht.

Die Reaction ist so rein und geht so leicht von Statten, dafs ich kein Bedenken trage, sie als eine der besten Darstellungsweisen für Kohlenoxyd zu empfehlen.

6 Grm. milchsaures Eisenoxydul, welche 3,775 Grm. Milchsäurehydrat entsprechen, geben nahezu 1 Liter Kohlenoxyd. Diese Menge ist etwa ein Drittheil der angewendeten Säure. Die schwarze Materie, welche ich erwähnt habe, beträgt ungefähr

---

*) Mehrere Proben von milchsaurem Eisen und vollkommen reiner Milchsäure, welche ich noch der Güte des Herrn Gélis verdanke, gestatteten mir die Identität der Säure, welche sich bei der Gährung des Traubenzuckers bildet, mit derjenigen, welche durch freiwillige Zersetzung der Milch mit oder ohne Zusatz von Milchzucker nach der von Boutron und Frémy angegebenen Methode entsteht (diese Ann. Bd. XXXI. S. 188) nachzuweisen. Diese Identität wurde ebenfalls für die Säure nachgewiesen, welche sich durch Gährung von Rohrzucker, Runkelrübenzucker, Stärke und Gummi erzeugt, ferner für die Säure im Sauerkraut.

ein anderes Drittheil, das fehlende Drittheil kann meiner Meinung nach nur Wasser seyn, welches sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Milchsäure gebildet hat.

Um zu erfahren, ob das Kohlenoxyd, welches sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Milchsäure erzeugte, vielleicht in Folge der Zerlegung einer gewissen Menge Ameisensäure gebildet worden, welche durch die Umsetzung der Milchsäure entstanden seyn konnte, verdünnte ich die Schwefelsäure so stark mit Wasser, dafs sie aufhören mufste auf die Ameisensäure einzuwirken; aber niemals gelang es mir, die Gegenwart dieser letzteren nachzuweisen.

Es dürfte schwer seyn, eine genügende Erklärung für diese eigenthümliche Umsetzungsweise der Milchsäure aufzufinden; das Factum ist defshalb nicht weniger interessant und der Beachtung der Chemiker in hohem Grade würdig.

Milchsaure Salze. Ich habe nur wenig zu der Geschichte dieser Verbindungen hinzuzufügen; sie sind ziemlich ausführlich in der bereits citirten Abhandlung beschrieben, welche ich mit Jules Gay-Lussac gemeinschaftlich veröffentlicht habe.

Milchsaures Eisenoxydul, Zinkoxyd und milchsaure Magnesia enthalten 3 Aeq. Krystallwasser; sie sind nur wenig löslich und ohne Zweifel isomorph; jedoch wag' ich, was den letzteren Punkt angeht, keine positive Behauptung, da die Krystalle, welche man von diesen drei Salzen erhält, stets sehr klein sind, so dafs es schwer ist ihre Winkel zu messen.

Der milchsaure Kalk enthält 6 Aeq. Wasser und ist nur wenig löslich in dieser Flüssigkeit, löst sich aber in grofser Quantität in Alkohol; aus dieser Lösung scheidet ihn Aether in Form eines krystallinischen Niederschlags. Die alkoholische Auflösung des milchsauren Kalks wird von der Phosphorsäure niedergeschlagen, während auf der anderen Seite eine wässerige Milchsäurelösung den phosphorsauren Kalk zerlegt.

Das milchsaure Ammoniak ist zerfliefslich und krystallisirt nicht.

Die Milchsäure bildet mit Kupferoxyd ein schönes blaues Salz, dessen Grundgestalt ein gerades, rectangulaires Prisma des dritten Systemes ist.

Dieses Salz krystallisirt mit Leichtigkeit; es enthält 2 Aeq. Wasser, welche es bei 120° verliert. Der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, entwickelt dieses Salz ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure, indem das Kupferoxyd zu Metall reducirt wird; die in der Retorte befindliche Masse geräth in Flufs und liefert die Zersetzungsproducte der freien Milchsäure. Wenn man das letzte Drittheil des Destillates mit Wasser mischt, so tritt mitunter der Fall ein, dafs die ganze Masse plötzlich fest wird, indem sich ein Körper ausscheidet, der nichts anderes als Lactid ist.

Das Lactid löst sich nämlich mit grofser Leichtigkeit im Lacton, und diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dafs man häufig, sowohl bei der Destillation der freien Milchsäure, als auch des milchsauren Kupferoxyds, nur eine sehr geringe Menge krystallinischer Producte beobachtet.

Das getrocknete milchsaure Kupferoxyd lieferte bei der trockenen Destillation 41 pC. flüssiger Substanzen, welche eine grofse Menge Lactid in Auflösung enthielten, 29,5 pC. metallischen Kupfers, 3,3 pC. Kohle und 26,2 pC. Gas (CO u. CO_2).

Das milchsaure Kupferoxyd bietet eine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit dar; es krystallisirt mitunter in dicken Prismen von tief grüner Farbe, welche sich weder hinsichtlich ihrer Form, noch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung von dem erwähnten blauen Salze unterscheiden. Durch Umkrystallisiren in Wasser nehmen sie wieder die blaue Farbe an. Beide Salze sind nach der Formel:

$$C_6\,H_5\,O_5,\ CuO + 2\,HO$$

zusammengesetzt.

Giefst man Kalilauge im Ueberschufs zu einer Auflösung von milchsaurem Kupferoxyd, so erhält man eine tiefblaue Flüssigkeit; Kalk schlägt einen Theil des Kupferoxyds nieder, während ein anderer selbst in Gegenwart eines sehr grofsen Ueberschusses von Kalk in Auflösung bleibt. Essigsaures Kupferoxyd wird unter denselben Umständen stets vollständig niedergeschlagen, die Flüssigkeit wird vollkommen farblos. Dieses Verhalten gestattet die Milchsäure auf eine sehr zuverlässige Weise von der Essigsäure in Secretionen zu unterscheiden, wo diese beide Säuren nicht zusammen vorkommen.

Die Weinsäure, welche wie der Zucker und die Milchsäure die Fällung des Kupferoxyds durch kaustisches Kali verhindert, gestattet dagegen die vollständige Abscheidung dieses Oxydes durch Kalkmilch. Dasselbe gilt von der Paraweinsäure und Citronensäure. Trotz der Gegenwart dieser Säuren wird das Kupferoxyd durch Kalkmilch vollständig niedergeschlagen. Die Milchsäure und die Zuckerarten, aus denen sie entsteht, sind unter den angeführten die einzigen Körper, welche die vollständige Ausfällung des Kupferoxyds bei einem Ueberschufs von Kalk verhindern. Ich bemerke dieses Verhalten ausdrücklich, weil es bisweilen gestattet, die Milchsäure von andern sie begleitenden Körpern zu unterscheiden.

Untersuchung mehrerer Mannasorten des Handels;

von *A. Leuchtweiss.*

Die schon seit den ältesten Zeiten als Heilmittel benutzte Manna ist bekanntlich der erhärtete Saft, der aus der verwundeten Rinde *fraxinus Ornus L.* ausfliefst.

Mit der Analyse dieses Pflanzenstoffes beschäftigten sich zuerst Fourcroy und Vauquelin *), Buchholz **) und später auch Thénard ***). Buchholz giebt als Resultat seiner Untersuchung die folgenden Bestandtheile der besten Mannasorte in 100 Theilen an :

Mannit	60
Schleimzucker mit färbendem Stoffe	5,5
Gummiger Extractivstoff	0,8
Gummi etwas süfsschmeckend	1,5
Fasriger kleberartiger Stoff	0,2
Wasser und Verlust	30,0.

Nach Thénard's Analyse besteht die Manna aus Mannit, gährungsfähigem Zucker (10 pC.) und einem eckelerregenden unkrystallisirbaren Stoffe.

Vergleichende Analysen der wichtigeren im Handel vorkommenden Mannasorten waren noch nicht vorhanden, so wenig als eine nähere Charakteristik ihrer Bestandtheile, den Mannit ausgenommen.

Da es nun wahrscheinlich war, dafs die frühere oder spätere Jahreszeit, in der die Manna eingesammelt wird, die Sorgfalt und Reinlichkeit, mit der die Ernte, so wie die darauf folgende Sortirung des Productes vorgenommen wird, von wesentlichem Einflufs auf die Qualität seyn müsse, da ja hiernach der Werth und Name der Manna vorzugsweise bestimmt wird, so habe ich in dem chemischen Laboratorium zu Giefsen, auf Veranlassung des Hrn. Dr. Will und unter seiner Leitung die

*) Gehlen's Journ. V. 357.

**) Almanach 1800.

***) Traité de Chimie.

nachstehende Untersuchung dreier Mannasorten, die im Handel am gewöhnlichsten vorkommen, ausgeführt.

Die qualitative Untersuchung gab zu erkennen, dafs durch die Behandlung mit Aether sich der riechende und eckelhaft kratzend schmeckende Stoff der Mannasorten entfernen lasse. Der Geruch der Flüssigkeiten, aus welchen man durch gelindes Erwärmen den Aether entfernt hatte, ist durchaus nicht mehr mannaartig, sondern erinnert an eine Abkochung von Eibischwurzeln.

Die ätherische Lösung läfst nach Entfernung des Aethers eine saure Flüssigkeit zurück, während sich die Wände des Glasgefäfses mit einem gelben Ueberzuge eines harzartigen, höchst unangenehm riechenden und kratzend schmeckenden Stoffes bedeckt haben.

Die Gegenwart des Zuckers läfst die schon unter 100° erfolgende Reduction des schwefelsauren Kupferoxyds bei Zusatz von Kali erkennen; weit charakteristischer ist die von Pettenkofer *) angegebene Reaction. Fügt man nämlich zu einer Lösung von Ochsengalle tropfenweise so viel concentrirte Schwefelsäure, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, setzt dann eine Zucker enthaltende Flüssigkeit zu und schüttelt, so entsteht eine purpurrothe Färbung der Flüssigkeit. Diese Methode läfst sehr kleine Mengen Zucker entdecken.

Die wässerigen Lösungen der mit Aether behandelten Mannasorten sind mehr oder weniger gelbbraun und trübe; sie lassen sich schwierig filtriren. Dampft man sie zur Trockne ein und kocht sie mit Alkohol von 82 pC. aus, so erhält man einen Theil des Mannits, welcher beim Erkalten der alkoholischen Lösung in feinen weifsen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt,

---

*) Diese Annal. Bd. LII S. 90.

ein Theil aber bleibt in der gelbbraun gefärbten Mutterlauge zurück. Entfernt man den Weingeist durch Destillation und dampft den Rückstand zur Trockene ein, so erstarrt dieser nach einiger Zeit krystallinisch; kocht man ihn wiederholt mit absolutem Alkohol aus, so löst dieser den gröfsten Theil des Mannits auf, und es bleibt ein schmutzig grauer, durch Abgabe des Wassers an den Alkohol immer fester werdender Rückstand, der einen süfsen, gummiartigen Geschmack besitzt. Dieser Rückstand zeigt zwar, mit unbewaffnetem Auge betrachtet, keine krystallinische Beschaffenheit; unter dem Mikroskope erkennt man aber deutlich noch eingemengte spiefsige Mannitkrystalle, die auch nach sehr lange fortgesetzter Behandlung mit absolutem Alkohol nicht ganz zu entfernen sind. Der gummiartige Körper läfst sich durch Bleizucker oder Bleiessig theilweise aus der wässerigen Lösung entfernen, das Filtrat ist dann immer noch gelblich gefärbt; es ist mir nicht gelungen einen andern, von Gummi wesentlich verschiedenen Körper daraus abzuscheiden.

Ich gehe nun zur Bestimmung und Analyse der einzelnen Stoffe über. Die untersuchten Mannasorten sind : I. Manna canellata. II. Manna canellata in Fragment. III. Manna calabrina. Sie waren theils aus verschiedenen Officinen, theils von gröfseren Handlungshäusern bezogen.

Mannit. Zur Darstellung von reinem Mannit aus Manna, mufs zuerst der Zucker derselben durch Gährung zerstört werden. Dampft man die filtrirten Lösungen bis zum Krystallisationspunkte ein, fügt dann so viel kochenden Alkohol von 82 pC. zu, als zur vollkommenen Lösung nöthig ist, so krystallisirt beim Erkalten der gröfste Theil Mannit heraus, welcher durch Abwaschen mit kaltem Alkohol schön weifs und rein erhalten wird. Ich erhielt so, nach mehrmaligem Wiedereindampfen und Behandeln mit Alkohol von :

I.	30 Grm. Manna	12,787	=	42,6 pC.	} Mannit.
II.	— » »	11,299	=	37,6 »	
III.	— » »	9,675	=	32,2 »	

Die gelbbraun gefärbten Mutterlaugen, im Wasserbad eingetrocknet, lieferten :

I.	30 Grm. Manna	12,248	=	40,8 pC.
II.	— » »	12,240	=	40,8 »
III.	— » »	12,750	=	42,1 »

bei 100° getrockneten Rückstandes von dunkelbrauner Farbe. Er enthält noch Mannit, der, wie oben erwähnt, nur schwierig durch Alkohol völlig entfernt werden kann. Zur Darstellung des Mannits aus Manna möchte es vortheilhafter seyn, die wässerige Lösung der Manna, in welcher der Zucker durch Gährung zerstört ist, geradezu mit Thierkohle zu behandeln und die klare Lösung zum Krystallisationspunkte einzudampfen.

Riegel*) beschrieb eine Verbindung von Mannit mit Kochsalz. Knop und Schnedermann**) gelang es nicht, diese Verbindung darzustellen, auch ich versuchte es vergebens. Wird eine Mannitlösung mit Kochsalz gesättigt und die Flüssigkeit der Selbstverdunstung überlassen, so krystallisiren beide nebeneinander. Aus concentrirten Lösungen erhält man manchmal eine Krystallmasse, welche man für eine Verbindung halten könnte; unter dem Mikroskope betrachtet lassen sich aber sowohl die Mannit-, als auch die Kochsalzkrystalle erkennen; auch zieht aus der getrockneten Salzmasse Alkohol den Mannit aus. Diese Versuche wurden mehrmals mit demselben Resultate wiederholt.

---

*) Jahrb. für pract. Pharm. IV, S. 8. 1841.

**) Diese Annal. Bd. LI. S. 133.

Bringt man zu einer wässerigen Mannitlösung Bleihyperoxyd im Ueberschusse und erhitzt, so entweicht nur eine geringe Menge Kohlensäure, während sich kohlensaures Bleioxyd bildet; versetzt man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure, bis diese vorwaltet und unterwirft sie der Destillation, so geht eine Säure über, welche Silbersalze reducirt und den der Ameisensäure eigenthümlichen Geruch besitzt.

Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer Lösung von Mannit und saurem chromsaurem Kali entsteht ein Aufbrausen von Kohlensäure. Bei der Destillation der Flüssigkeit wird Ameisensäure erhalten.

Trägt man in geschmolzenes Kalihydrat so lange Mannit unter gelindem Erhitzen, dafs sich nur wenig Wasserstoffgas entwickelt, so erhält man eine schaumartig aufgequollene, nicht sogleich erstarrende Masse, die nur geringe Mengen von Oxalsäure enthält. Mit Schwefelsäure übersättigt und der Destillation unterworfen, erhält man eine saure Flüssigkeit, die neben Essigsäure und Spuren von Ameisensäure noch eine neue Säure enthält, deren Verhalten und Zusammensetzung noch zu untersuchen ist *).

Zucker. Um den Gehalt der Mannasorten an gährungsfähigem Zucker zu bestimmen, wurde die wässerige Lösung derselben mit Hefe in Gährung versetzt, die sich entwickelnde Kohlensäure durch Chlorcalcium getrocknet und in einem Kaliapparate aufgefangen, dem zum Ueberflusse noch eine mit geschmolzenem Kalihydrat gefüllte Röhre angefügt war. In die gährende Flüssigkeit reichte ein Glasrohr, dessen äufseres Ende in eine Spitze ausgezogen und zugeschmolzen war. Nach beendigtem Versuche wurde es geöffnet, um Luft durch den Ap-

*) Gottlieb (diese Annal. Bd. LII S. 121) hat seit dieser Zeit die Eigenthümlichkeit dieser Säure bestimmt nachgewiesen. Wl.

parat saugen und so die Kohlensäure völlig verdrängen zu können. Die Temperatur der gährenden Flüssigkeiten wurde immer zwischen 18 und 25° erhalten. Es lieferten

I. a.	30 Grm.	Manna	1,2045 Grm.	Kohlensäure	= 4,01	pC.
b.	— »	»	1,2560 »	»	= 4,18	»
II.	— »	»	1,387 »	»	= 4,62	»
III.	— »	»	2,023 »	»	= 6,74	»

100 Theile krystallisirter Traubenzucker gaben 44,84 Thl. Kohlensäure. Die gefundenen Mengen Kohlensäure würden also

I. a.	4,01 Grm.	Kohlensäure	=	8,94	pC.
b.	4,18 »	»	=	9,34	»
II.	4,62 »	»	=	10,30	»
III.	6,74 »	»	=	15,03	»

krystallisirtem Traubenzucker entsprechen.

Schleim. Da der gummiartige Körper, welcher beim Auskochen der eingedampften Mannitmutterlauge mit absolutem Alkohol zurückbleibt, auf diese Weise nicht rein vom Mannit erhalten werden kann, so versuchte ich, ihn in seiner Verbindung mit Bleioxyd zu analysiren. Eine klare filtrirte Mannitlösung wurde zu dem Ende mit Bleizuckerlösung niedergeschlagen, der hellgraue Präcipitat ausgewaschen, zuerst über Schwefelsäure, dann bei 130° getrocknet.

0,2797 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,0315 Wasser und 0,1140 Kohlensäure.

0,1225 Grm. gaben 0,0947 Bleioxyd.

In 100 Theilen :

C	11,11
H	1,25
O	12,16
Pb O	75,48
	100,00.

Die organische Substanz würde demnach in der Bleiverbindung folgende Zusammensetzung haben:

		berechnet	gefunden
C_6	450,7	45,04	45,31
H_4	49,9	4,98	5,09
O_5	500,0	49,98	49,60
	1000,6	100,00	100,00.

Diese Zahlen kommen mit denen, welche Mulder für die Zusammensetzung der Schleime in den Bleiverbindungen gefunden hat, überein.

Harz. Uebergiefst man Manna mit dem gleichem Volum Wasser und schüttelt dann wiederholt mit Aether, so färbt sich dieser gelb und hinterläfst bei der Destillation, aufser einer sauren Flüssigkeit, ein gelbes Harz, welches durch Behandeln mit heifsem Wasser von der Säure befreit wurde. Es ward nun in heifsem absolutem Alkohol gelöst und heifs filtrirt; beim Erkalten scheidet sich eine geringe Menge eines weifsen Pulvers ab. Die Lösung besitzt nun eine rothbraune Farbe, ist aber vollkommen klar; der Geruch ist sehr unangenehm, der Geschmack ekelhaft kratzend und widerlich. Wasser trübt die Lösung milchig. Salpetersaures Silberoxydammoniak bewirkt erst nach längerer Zeit eine dunklere Farbe und einen Niederschlag. Eine weingeistige Auflösung von Bleizucker erzeugt einen braunen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Ammoniak vermehrt. Die Menge des aus 6 Pfunden Manna erhaltenen Harzes war so gering, dafs ich nur wenige Reactionen, und nur die Analyse der Bleiverbindung ausführen konnte.

Zwei Analysen des bei 100° getrockneten Bleiniederschlags gaben folgende Zahlen:

	I.	II.
C	35,75	25,27
H	4,46	3,12
O	13,15	13,19
PbO	46,64	58,42
	100,00	100,00.

Die Zusammensetzung des Harzes würde demnach seyn:

	I.		II.
C	66,99	—	60,77
H	8,36	—	7,50
O	24,65	—	31,73.

Diese Zahlen weichen bedeutend von einander ab und beweisen, dafs der untersuchte Körper nicht rein war, wefshalb ihnen kein Werth beizulegen ist.

Säure. Auch von der Säure, welche zugleich mit dem Harze vom Aether ausgezogen wird, enthält die Manna nur geringe Mengen.

Beim Abdampfen der wässerigen Lösung scheidet sich ein gelbbrauner, harzartiger Körper ab; verdünnt man die Lösung der Säure mit Wasser und dampft das Filtrat von neuem ein, so erhält man abermals eine Menge des braunen Stoffes, so dafs es scheint, als wenn sich die Säure nach und nach in das Harz verwandelte. Auf diese Weise war sie also nicht rein zu erhalten; auch durch Behandlung mit Aether oder Alkohol konnte ihr der färbende Stoff nicht entzogen werden.

Die wässerige Lösung der Säure kann nicht vollkommen klar erhalten werden. Schwefelsäure und Salzsäure verändern sie nicht, Salpetersäure färbt sie beim Erwärmen gelb. Kohlensäure und ätzende Alkalien färben sie gelb; die Farbe verschwindet auf Zusatz einer Mineralsäure wieder. Silberoxydammoniak erzeugt auf der Stelle einen Niederschlag von metallischem Silber, Bleizucker einen citronengelben Niederschlag, der in Ammoniak sich nicht löst. Mit Zinksalzen erzeugt die Säure keinen Niederschlag, Milchsäure ist also keine vorhanden.

Bei der Destillation der Säure geht eine übelriechende Flüssigkeit von sehr schwacher, saurer Reaction über, welche Silbersalze nicht reducirt.

Ich werde, sobald ich mir eine gröfsere Quantität der Säure

und des Harzes dargestellt habe, die Untersuchung derselben von neuem aufnehmen.

Asche. Werden die Mannasorten erhitzt, so schmelzen sie, blähen sich dann unter Schwärzung sehr auf, und es entweicht ein brennbares Gas. Die Asche läfst sich nur schwierig weifs brennen, sie braust stark mit Säuren. Der Hauptbestandtheil ist Kali; Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelsäure sind nur in geringer Menge vorhanden, Thonerde und Kieselerde, welche man darin findet, kommen wohl nur durch die Verunreinigung mit Erde hinein. Es lieferten :

I.	0,909	Grm.	0,012	=	1,32	pC.
II.	1,005	»	0,020	=	1,99	»
III.	1,216	»	0,024	=	1,97	»

Asche.

Wasser. Beim Trocknen der Mannasorten bei 100° nehmen sie eine braune Farbe an und liefern ein braunrothes Pulver, welches mit grofser Begierde Wasser aus der Luft anzieht.

Ich erhielt folgende Zahlen :

I.	4,639	Grm.	0,5545	Grm.	Wasser	=	11,9	pC.
	5,1835	»	0,5960	»	»	=	11,4	»
II.	4,8145	»	0,6215	»	»	=	12,9	»
	3,4895	»	0,461	»	»	=	13,2	»
III.	6,860	»	0,770	»	»	=	11,2	»
	4,1365	»	0,4595	»	»	=	11,1	»

Unlösliche Bestandtheile. Die Mannasorten enthalten Verunreinigungen von Sand, Erde, Rinde u. s. w., welche beim Auflösen in Wasser zurückbleiben und auf Filtern gesammelt bei 100° getrocknet wurden. Es gaben :

I.	14,8986	Grm.	0,06	=	0,40	pC.
II.	—	»	0,147	=	0,98	»
III.	—	»	0,483	=	3,24	»

Rückstand.

Beim Zusammenstellen sämmtlicher Resultate ergeben sich folgende Verhältnisse :

	I. Manna cannell.		II. M. cann. in Fragm.		III. M. calabr.
Wasser	11,6	—	13,0	—	11,1
Unlösliche Bestandtheile	0,4	—	0,9	—	3,2
Zucker	9,1	—	10,3	—	15,0
Mannit	42,6	—	37,6	—	32,0
dem Pflanzenschleim analoger Körper nebst Mannit, der harzartigen und sauren Substanz, so wie geringen Mengen einer stickstoffhaltigen Materie . . .	40,0	—	40,8	—	42,1
Asche	1,3	—	1,9	—	1,9
	105,0	—	104,5	—	105,3.

Vorläufige Notiz über die Holzschwefelsäure und die flüchtige Fettsäure des Cocosnufsöls;

von *Dr. H. Fehling.*

(Aus einem Briefe an J. L.)

Schon lange hat mich die Einwirkung der Schwefelsäure auf Stärkmehl, Holzfaser etc. beschäftigt; es lag nahe, anzunehmen, dafs hier vielleicht die »katalytische Kraft« ähnlich wirke, wie bei der Aetherbildung aus Schwefelsäure und Alkohol; Braconnot's Acide végéto-sulfurique schien schon hiefür einen Beleg zu bieten, und es war diese Säure näher zu untersuchen, so wie, ob sich eine ähnliche Säure aus Amylon und Schwefelsäure bilde. Im Frühjahr

habe ich nun solche Salze dargestellt, indem ich Leinwand (gereinigt) und andern Theils Stärkmehl mit 1 bis 1½ Schwefelsäurehydrat zusammenbrachte, später die verdünnte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, Bleioxyd oder Kalk sättigte und das Filtrat unter der Luftpumpe abdampfte; diese Salze haben wohl 5—6 Monate unter der Luftpumpe gestanden, ehe ich daran kam, sie zu untersuchen; sie sind alle leicht löslich und nicht krystallisirbar; eine genauere Untersuchung zeigte mir dann, dafs sie alle, analog der Aetherschwefelsäure, auf 2 Aeq. SO_3 — 1 Aeq. BaO *); CaO oder PbO enthalten, sie enthielten aber alle verschiedene Quantitäten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, zum Theil 70, 90 und selbst mehr Aeq. Kohle, was mir zeigt, dafs sie noch Gummi oder Zucker enthalten; die concentrirte wäfsrige Lösung des Barytsalzes aus Stärkmehl, mit starkem Alkohol versetzt, gab einen bedeutenden Niederschlag, in dem das Salz hauptsächlich enthalten war, denn dieser Niederschlag enthielt ziemlich viel Baryt, während in der Flüssigkeit nur Spuren waren. Dieser Niederschlag enthält aber noch viel Gummi, was wohl am Besten durch Alkohol und etwas Schwefelsäure zu trennen ist. Ich finde nun kürzlich in einem der neuesten Hefte von Erdmann's Jounal, dafs ein Franzose die Acide végéto-sulfurique näher untersucht hat; ich möchte Sie

---

*) z. B. 0,588 gab mit Salpeter geschmolzen, in Säure gelöst 0,043 SO_3, BaO; das saure Filtrat mit Clorbarium gefällt gab dann 0,042 SO_3, BaO; 0,458 Substanz gab 0,587 CO_2 und 0,251 HO.

Dieses giebt in 100 Th. 35,24 C
6,07 H
4,80 BaO
5,02 SO_3.

Berechnet in 100 Th.:

$C_{90}\ H_{90}\ O_{90} + 2\ SO_3 + BaO$

C 35,8
H 5,9
BaO 5,0
2 SO_3 5,3.

defshalb ersuchen, vielleicht eine kurze Notiz über die aus Stärkmehl und Schwefelsäure entstehenden Salze in Ihr Journal aufzunehmen, wenn Sie es nicht für dazu unpassend halten. — Ich bin noch mit dieser Verbindung beschäftigt, doch geht es damit langsam vorwärts, da ich alles Abdampfen unter der Luftpumpe vornehme, überhaupt jede Erhöhung der Temperatur vermeide.

Ich habe kürzlich auch die flüchtige Fettsäure aus dem Cocosnufsöl untersucht, das Barytsalz ist $C_{16}\ H_{15}\ O_3 + BaO$ d. i. Caprylsaurer Baryt nach Lerch; ich habe jetzt einige Loth reinen Barytsalzes fertig und will daraus die Säure abscheiden, um sie zu untersuchen und daraus den Aether darzustellen, der einen sehr angenehmen Geruch hat. Ueber diese und einige andere Fettsäuren werde ich Ihnen bald eine vollständige Notiz für die Annalen mittheilen.

Chemische Analyse einer Celtischen Waffe;
von Dr. *R. Fresenius.*

Im vergangenen Jahre wurde in der Nähe von Giefsen beim Ausgraben eines neuen Bettes für die Wieseck (eines Nebenflüfschens der Lahn) eine alte Waffe gefunden, welche Hr. Geheimerath Nebel in Giefsen als eine Waffe der Celten und zwar als einen sogenannten Spaltkeil erkannte.

Da uns über die metallurgischen Kenntnisse dieser vorgermanischen Bewohner Deutschlands jede Nachricht mangelt, so müssen wir, wollen wir anders ein Urtheil darüber gewinnen, die Erzeugnisse, welche wir von ihnen überkommen haben, selbst sprechen lassen. Von diesem Gesichtspunkte betrachtet, war es nicht ohne Interesse, die chemische Zusammensetzung des be-

sprochenen Spaltkeiles kennen zu lernen. Ich unternahm daher seine Analyse, dem Wunsche des Hrn. Professor Liebig Folge leistend.

Die Waffe war mit einer sehr dünnen Oxydschichte überzogen, daher sie aufsen ein mattes, bräunliches Ansehen hatte. Auf der frischen Schnittfläche hingegen zeigte sie eine schön goldgelbe Farbe. Der Gufs war völlig blasenfrei. Beim Feilen und Sägen zeigte die Legirung die Härte eines gewöhnlichen Rothgusses.

Die qualitative Analyse ergab als Hauptbestandtheile Kupfer und Zinn und wies aufserdem Nickel, Eisen und Blei in geringer Menge, sowie unbedeutende Spuren von Zink und Mangan nach.

Behufs der quantitativen Bestimmung der Bestandtheile wurde das Zinn von den übrigen Metallen durch Behandlung mit Salpetersäure geschieden, aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff, Kupfer und Blei und aus dem Filtrat, nach dem Eindampfen, durch Kali, Eisen und Nickel gefällt. — Das niedergeschlagene Schwefelkupfer und Schwefelblei wurde mit schwacher Salpetersäure gekocht, die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak im Ueberschufs versetzt, das niedergefallene kupferhaltige kohlensaure Blei in Salpetersäure gelöst und das Blei durch Schwefelsäure gefällt. Aus dem mit der ammoniakalischen Kupferlösung vereinigten Filtrat wurde das Kupferoxyd mit Kali niedergeschlagen. Eisen und Nickel trennte ich nach der Fuchs'schen Methode mit kohlensaurem Baryt.

Aus 2,2716 Grm. der Legirung wurden auf diese Weise erhalten :

2,6360 Kupferoxyd, — 0,1944 Zinnoxyd, — 0,0230 schwefelsaures Bleioxyd, — 0,0094 Eisenoxyd, — 0,0090 Nickeloxyd. Die Quantitäten des Mangans und Zinks waren nicht wägbar.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung der Legirung in 100 Theilen:

Kupfer	91,99 *)
Zinn	6,73
Blei	0,69
Eisen	0,28
Nickel	0,31
Mangan, Zink	Spuren
	100,00.

Aus diesen Zahlen ersieht man, dafs die Legirung eine ganz ähnliche Zusammensetzung, wie das gewöhnliche Kanonenmetall hat, welches in der Regel 90 Kupfer und 10 Zinn enthält.

Was den Eisen- und Nickelgehalt betrifft, so ist es merkwürdig, wie die alten Waffenschmiede den Nagel so gut auf den Kopf zu treffen wufsten, denn aus den Versuchen von Dussaussoy ergiebt sich in der That, dafs ein geringer Zusatz von Eisen die Qualität der Bronze, soferne kleinere Gegenstände daraus gegossen werden, wesentlich verbessert. Sie wird dadurch weniger zur Blasenbildung geneigt, härter und zäher, erhält also Eigenschaften, welche namentlich bei ihrer Verwendung zu Stofs- und Schlag-Waffen wesentlich in Betracht kommen.

*) Diese Zahl ist aus dem Verlust berechnet, die direct gefundene ist 92,65.

Ueber Nickeloxydul;

von *F. A. Genth.*

(Aus einem Briefe an J. L.)

Bei der Untersuchung aller Hüttenproducte, welche beim Verschmelzen der Kupferschiefer zu Riechelsdorf erhalten werden, schienen mir die beiden ersten Gaarkupferscheiben, welche beim Gaarmachen des Schwarzkupfers erhalten und wegen ihrer unreinen Beschaffenheit wieder eingeschmolzen werden, besondere Beachtung zu verdienen.

Die erste dieser Scheiben besteht aus metallischem Kupfer, dessen Oberfläche und Höhlungen übersäet sind mit einer Schicht kleiner, fast mikroskopischer Krystalle, welche ich für ausgeschiedenes Kupferoxydul hielt, da sie genau das Aussehen von manchem natürlich vorkommendem Rothkupfererz hatten.

Bei der Auflösung des Kupfers in Salpetersäure blieben diese Krystalle zugleich mit etwas Schlacke gemengt zurück.

Unter der Loupe liefsen sie sich deutlich als reguläre Octaëder, ohne weitere Combination, erkennen. Die Farbe ist grauschwarz mit einem Stich in's Rothe, das Strichpulver braunroth in's Graue. Sie sind undurchsichtig und besitzen Metallglanz; nicht magnetisch. Die Härte derselben steht zwischen der des Kalkspaths und Flufsspaths; sehr leicht zersprengbar. Das specifische Gewicht ist = 5,745.

Sie sind unlöslich in Salpetersäure, Salzsäure und Salpeter-Salzsäure, sehr schwer löslich in kochender Schwefelsäure. Sie werden beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali nicht verändert, von Borax und Phosphorsalz aber leicht aufgenommen und ertheilen den Gläsern die charakteristische Nickelfarbe. Von saurem schwefelsaurem Kali werden sie beim Schmelzen aufgelöst. Die mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzenen

Krystalle gaben eine nach dem Erkalten citrongelbe Masse, welche sich leicht in Wasser zu einer grünen Flüssigkeit löste, aus welcher sich bald Krystalle von dem Aussehen des schwefelsauren Nickeloxydulkalis ausschieden. Die Lösung gab alle Reactionen von reinem Nickeloxydul. Nach Ihrer Methode mit Cyankalium, wurde dasselbe auf Kobalt geprüft, aber in etwa einem Gramm dieser Krystalle nur so viel Kobalt gefunden, dafs es sich kaum mit der Boraxperle vor dem Löthrohre nachweisen liefs.

Es blieb jetzt nur noch zu untersuchen, in welcher Verbindung sich das Nickel ausgeschieden hatte. Durch eine vorläufige Analyse fand ich, dafs ich es mit einer Oxydationsstufe zu thun hatte. Um nun eine genaue Analyse machen zu können, verschaffte ich mir erst dadurch ein chemisch reines Material, dafs ich die durch feine Leinwand gebeutelten Krystalle mit kohlensaurem Natron zusammenschmolz, um alle Schlacke zu entfernen, die geschmolzene Masse wiederholt auskochte, die Krystalle wieder mit concentrirter Salpetersäure behandelte und mit Wasser auswusch und trocknete.

Durch trockenes Wasserstoffgas, von dessen Reinheit ich mich vorher überzeugt hatte, wurden bei starker Glühhitze 5,5780 Grm. dieser Krystalle reducirt. Diese gaben 4,3905 Nickel, also 1,1875 Sauerstoff. Diefs giebt die Proportion:

$$1{,}1875 : 4{,}3905 = 100 : 369{,}7263,$$

woraus sich ergiebt, dafs die Krystalle chemisch reines Nickeloxydul sind und das Atomgewicht von Berzelius ganz richtig ist, da die sehr unbedeutende Abweichung innerhalb der unvermeidlichen Fehlergränze liegt.

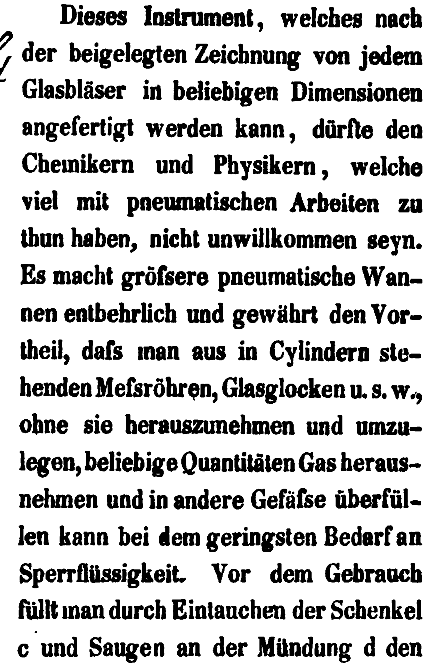
Das Atomvolum ist fast genau so grofs wie das der isomorphen Magnesia

$$\frac{469{,}7263}{5{,}745} = 81{,}76.$$

Es ist interessant, dafs dieses Nickeloxydul im Regulär-octaëder krystallisirt und nicht wie das Zinkoxyd, welches im rhomboedrischen System krystallisirt und Blätterdurchgänge nach den Seiten und Endflächen des sechsseitigen Prisma's zeigt.

Gaspipette;

von Dr. *Ettling.*



Dieses Instrument, welches nach der beigelegten Zeichnung von jedem Glasbläser in beliebigen Dimensionen angefertigt werden kann, dürfte den Chemikern und Physikern, welche viel mit pneumatischen Arbeiten zu thun haben, nicht unwillkommen seyn. Es macht gröfsere pneumatische Wannen entbehrlich und gewährt den Vortheil, dafs man aus in Cylindern stehenden Mefsröhren, Glasglocken u. s. w., ohne sie herauszunehmen und umzulegen, beliebige Quantitäten Gas herausnehmen und in andere Gefäfse überfüllen kann bei dem geringsten Bedarf an Sperrflüssigkeit. Vor dem Gebrauch füllt man durch Eintauchen der Schenkel c und Saugen an der Mündung d den Cylinder a mit Sperrflüssigkeit, führt dann die Mündung des Schenkels e in die Röhre ein, aus welchem das Gas genommen wer-

den soll und saugt von neuem bei d, wodurch die Sperrflüssigkeit aus a nach b geht und durch Gas ersetzt wird, welches sich darin absperrt, wenn man die Mündung e in der Sperrflüssigkeit untertaucht und nun beliebig lange aufbewahren läfst. Durch Einblasen von Luft bei d tritt das Gas wieder aus und man kann davon nach Willkür, namentlich wenn die Mündung e etwas eng ist, in eine Glocke, Eudiometer etc. abmessen. Ist die Sperrflüssigkeit Quecksilber, so hält das Austreiben etwas schwer, weil eine hohe Quecksilbersäule niedergedrückt werden mufs; man kann sie aber bis zu $\frac{1}{2}$ Zoll vermindern, wenn man bei dem Einblasen von Luft die mit Quecksilber gefüllte Röhre sammt dem darin befindlichen Schenkel der Pipette bis nahe an die Oberfläche des Quecksilbers heraufhebt.

Doppelsalz aus Quecksilberchlorid und essigsaurem Kupferoxyd.

Dieses Doppelsalz bildet sich, wenn man eine Auflösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid, beide bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt, mit einander vermischt und längere Zeit stehen läfst. Die neue Verbindung setzt sich allmälig in concentrisch strahligen Halbkugeln von ausgezeichnet schöner, tiefblauer Farbe ab. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich; in siedendem verwandelt sie sich in ein hellgrünes Pulver, während das Wasser Quecksilberchlorid aufnimmt. Nach mehreren, befriedigend übereinstimmenden Analysen, angestellt von Hrn. **Hütteroth**, besteht die blaue Verbindung aus 2 Aeq. Quecksilberchlorid und

1 Aeq. basischem essigsaurem Kupferoxyd ohne Wasser = $\dot{C}u^2 \dddot{A}c + 2$ Hg Gl, enthält also in 100 Theilen :

Hg Gl	—	67,65
$\dot{C}u^2 \dddot{A}c$	—	32,35

Vielleicht ist es richtiger, die Bestandtheile darin nach der Formel :

$$(\dot{C}u + \text{Hg Gl}) + (\dot{C}u \dddot{A}c + \text{Hg Gl})$$

zusammengepaart anzunehmen.

W.

Empfehlung.

Die Fabrik chemischer Producte von E. C. Sell in Offenbach a. M. empfiehlt einen schwarzen Lackfirnifs, der sich vorzugsweise für Anstriche auf Holz und Metall eignet, welches man vor Zerstörung schützen will.

Ein solcher Ueberzug wird selbst bei erhöhter Temperatur weder von Säuren noch von Laugen angegriffen, ein Vorzug, den kein anderer Firnifs in gleichem Grade mit ihm theilt. Als besonders empfehlenswerthe Eigenschaften sind noch hervorzuheben, das sehr schnelle Trocknen, ein schön schwarzer Glanz und verhältnifsmäfsig grofse Billigkeit.

Wird gut geleimtes Papier Einmal damit überzogen, so ist dasselbe vollkommen wasserdicht und zum Verpacken besonders geeignet. Ein Stück solchen Packpapiers von 10 Ellen kostet 24 kr., eben so viel das ½ Kilogr. dieses Firnisses.

Der in dem Vorstehenden angekündigte schwarze Lackfirnifs des Hrn. Dr. E. Sell, verdient als ein sehr schätzbares Product auf das angelegentlichste empfohlen zu werden. Es sind in dem Laboratorium zu Giefsen einige Versuche mit diesem Firnifs angestellt worden, welche so befriedigend ausgefallen sind, dafs bereits alles Eisenwerk in dieser Anstalt, um das Rosten zu verhüten, damit überzogen worden ist.

Auch bei einigen Neubauten in hiesiger Stadt ist der Sell'sche Firnifs bereits mit dem ausgezeichneten Erfolge zum Ueberzug eiserner Wasserausgüsse in Küchen und dergl. angewendet worden.

Gegenstände von Holz, welche häufig dem Wasser ausgesetzt sind, werden durch einen Anstrich mit diesem Firnifs ebenfalls in hohem Grade geschützt.

Wir halten es für unsere Pflicht, alle Techniker, insbesondere aber das chemische und pharmaceutische Publicum auf das Product des Hrn. Dr. Sell, welches, seiner ausgezeichneten Eigenschaften und seines billigen Preises wegen, der allgemeinsten Anwendung fähig ist, aufmerksam zu machen.

Die Redaction.

Ausgegeben am 8. Februar 1845.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LIII. Bandes zweites Heft.

Neue Beiträge zur chemischen Dynamik des Platins;

von Prof. Dr. *J. W. Doebereiner*.

Ich fand in den Tagen dieser Herbstferien, dafs der durch pyrochemische Zersetzung des Platinsalmiaks gewonnene Platinschwamm auf die mit 1, 2, 3 und mehr Aeq. Wasser verbundene Formylsäure bei gewöhnlicher Temperatur und unter dem Zutritte der Luft eben so energisch wirkt, wie unter gleichen Umständen auf das Hydrogengas; dafs er nämlich bei schwachem Befeuchten mit der genannten Säure fast augenblicklich bis zum anfangenden Glühen erhitzt wird, indem er dieselbe, oder ihr Radical, das Formyl $= C_2 H_1$, dynamisch bestimmt, sich mit dem Maximum von Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser zu verbinden ($C_2 H O_3 + 2 O = 2 CO_2 + HO$).

Dieses Experiment ist eben so überraschend, wie die Wirkung des Platinschwamms auf das Knallgas, und überrascht um so mehr, als andere Säuren, welche ein dem Formyl ähnliches, aber vielleicht mehr verdichtetes Radical, nämlich $C_4 H_2$ enthalten, wohin zunächst

die Succinsäure	$= C_4 H_2 + 3 O$
die Aepfelsäure die Citronensäure	$= C_4 H_2 + 4 O$
die Weinsteinsäure die Traubensäure	$= C_4 H_2 + 5 O$

und mehrere andere Säuren gehören, von der mysteriösen Kraft des Platins unter den Umständen, unter welchen ich mit diesem Metalle zu experimentiren pflege, nämlich unter Ausschlufs aller künstlichen Wärme, nicht afficirt werden.

Ich fand ferner, aber einige Wochen früher, dafs der Platinschwamm bei gewöhnlicher Lufttemperatur weder auf den Weinalkohol, noch auf den Holzgeist reagirt, dafs er aber alsbald zu einer energischen Thätigkeit angeregt wird, wenn man ihn gleichzeitig mit einer concentrirten Auflösung von Aetzkali oder Aetznatron in Berührung setzt, so dafs er von dem Gemische derselben mit Alkohol oder Holzgeist blofs befeuchtet wird; er erhitzt sich dann damit oft bis zum Erglühen, und verwandelt nun den Alkohol theils in Aetherin- oder Acetyloxyd und Polyosmon, theils in Retinyloxyd (Aldehydharz) und Acetylsäure, den Holzgeist aber zuerst in Formylsäure, und diese gleich darauf in Kohlensäure und Wasser. Dieser Wärmeentwickelungs- und Verwandlungsprocefs dauert so lange, bis das Alkali mit der gebildeten Säure gesättigt ist.

Der Platinschwamm erhält demnach durch die Gegenwart des Alkalis die Eigenschaft des oxyphoren Platins (welches unter dem Namen Platinmohr oder Platinschwarz bekannt ist), d. h. die Eigenschaft, Sauerstoffgas einzuschlürfen und dieses so sehr zu verdichten, dafs es fähig wird, sich mit mehreren leicht oxydabeln, organischen Substanzen chemisch zu verbinden. Aber diese Thätigkeit des durch Alkali belebten Platinschwammes steigert sich nie bis zur Mächtigkeit des gut bereiteten oxyphoren Platins, welches durch Alkalisirung so sehr an oxydirender und sauerstoffschlürfender Kraft gewinnt, dafs es jede Art des gährungsfähigen Zuckers und mehrere andere organische CHO Substanzen in kurzer Zeit in Kohlensäure und Wasser verwandelt.

Es ist mir noch nicht gelungen, die genannten zwei allotropischen Modificationen des Platins so zu beleben, dafs sie das

Ammoniak in Wasser und Salpetersäure, oder die Chloralkalimetalle in chlorigsaure Salze verwandeln. Auch fehlt ihnen, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, die Kraft, die Oxydabilität des Wasserstoffgases so sehr zu steigern, dafs es fähig wird, das Kohlensäuregas partiell zu desoxydiren und in Oxalsäurehydrat oder in Kohlenoxyd und Wasser zu verwandeln.

Ueber den Parisit, ein neues Cerfossil; von Prof. Dr. *Bunsen* in Marburg.

Diese neue Mineralsubstanz ist kürzlich in den Smaragdgruben des Mussothales in Neugranada von Hrn. J. J. Paris, dem Besitzer dieser Gruben, unter Verhältnissen aufgefunden worden, über die mir keine näheren Nachrichten zu Gebote stehen. Das Verdienst, in diesem Fossil eine neue Mineralspecies erkannt zu haben, gebührt Hrn. Lavinio de Medici-Spada in Rom, der dasselbe zu Ehren des Hrn. Paris mit dem Namen Parisit belegt hat. Die bekannte Liberalität des Monsignore de Medici-Spada hat es mir verstattet, einen der beiden einzigen, in seiner berühmten Sammlung befindlichen Krystalle dieser seltenen Substanz einer Prüfung zu unterwerfen, deren Resultat den Gegenstand dieser Arbeit ausmacht. Die Krystallform des Parisits (siehe nebenstehende Figur) gehört dem sechsgliedrigen System an, und bildet ein spitzes Bipyramidaldodekaeder mit Seitenkanten von 120° 34′ und Grundkanten von 164° 58′, welchen das Achsenverhältnifs 1 : 0,1524 entspricht. Der zur Untersuchung verwandte Krystall bestand aus einem Bruchstück der einen Pyramide, an welcher die Spitze fehlte, so dafs sich nur die Neigung

der Seitenkanten bestimmen liefs, welche eine reflectorische Messung zuliefsen. Die Länge des Krystallstücks, an welchem die sämmtlichen Pyramidenflächen ziemlich in gleicher Gröfse und Deutlichkeit ausgebildet waren, betrug ungefähr 11 Millim., der gröfste Durchmesser an der Basis 15 Millim. Parallel der Horizontalfläche zeigt sich ein Blätterdurchgang von ausgezeichneter Deutlichkeit. Aufserdem bemerkt man den Pyramidenflächen entsprechende höchst unvollkommene Spaltungsflächen. Die Härte der Krystalle liegt zwischen Flufsspath und Apatit. Ihr specifisches Gewicht beträgt 4,350. Die Farbe ist bräunlichgelb mit einem Stich in's Rothe, manchen Zinkblenden ähnlich; Strich gelblich weifs; auf dem Bruch glasglänzend, auf den Spaltungsflächen mit einer schwachen Hinneigung zum Perlmutterglanz; in dünnen Splittern durchsichtig, in dickeren Stücken an den Kanten stark durchscheinend. Die Spaltungsflächen sind stark spiegelnd, die zart horizontalgestreiften Pyramidenflächen nur schwach; der Bruch ist kleinmuschelig. Bei dem Erhitzen in einer Glasröhre giebt die Substanz Kohlensäure und Wasser aus, und wird dabei zimmetbraun und leicht zerreiblich. Vor dem Löthrohr ist sie unschmelzbar und phosphorescirend. Mit Borax giebt sie eine gelbe, bei dem Erkalten farblos werdende Perle, und ist schwierig unter Aufbrausen in Salzsäure löslich.

Aus der präparativen Untersuchung, deren Einzelheiten ich hier übergehen zu können glaube, ergab sich, dafs das neue Fossil aus Kohlensäure, Fluor, Sauerstoff, Cer, Lanthan, Didym und Calcium, nebst geringen Mengen von Wasser und unwägbaren Spuren von Yttererde besteht. Eine directe Bestimmung dieser Bestandtheile, namentlich des Fluors und der Oxyde des Cers, Lanthans, und Didyms ist mit unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden, da wir bis jetzt noch jeder, auch nur annähernd genauen Methode entbehren, um diese Metalle ohne Verlust von einander zu trennen, und die Bestimmung des Fluors nach den bisher in Anwendung gebrachten Methoden ebenfalls

nur einen sehr geringen Grad von Genauigkeit zuläfst. Da aufserdem das Cer als Oxydul in der Verbindung vorkommt, durch Fällen mit Ammoniak und Glühen aber als Oxyd erhalten wird, so läfst sich weder der Sauerstoff aus dem bei der Analyse gefundenen Verluste, noch die Menge des Cers und der dasselbe begleitenden Metalle aus dem Ammoniakniederschlage berechnen. Ich habe daher versucht, diese Schwierigkeiten zu umgehen, indem ich mich einer indirecten Methode bedient habe, um sowohl das Fluor als auch den Sauerstoff für sich und die das Cer gewöhnlich begleitenden Metalle zusammen zu bestimmen, was zur Feststellung der Zusammensetzungsformel vollkommen ausreicht. Um nämlich das Verhältnifs der Bestandtheile einer Verbindung festzustellen, welche aus Sauerstoff, Cer, Fluor und Kalk besteht, reicht es hin, eine gewogene Menge derselben in ein wasserfreies neutrales schwefelsaures Salz zu verwandeln, und die in der gefundenen Salzmenge enthaltene Schwefelsäure zu bestimmen. Es ergeben sich aus diesen beiden Versuchen vier Gleichungen, welche eine Bestimmung der gesuchten Gröfsen gestatten, wenn die Aequivalente der sämmtlichen respectiven Bestandtheile bekannt sind. Bezeichnet man diese letzteren durch ihre kleinen Anfangsbuchstaben, die Gewichtsmenge der angewandten Substanz, der daraus erhaltenen schwefelsauren Salze, und der in diesen vorkommenden wasserfreien Schwefelsäure durch A B s, so erhält man :

$$\text{I.}\quad A = c + k + f + o$$

$$\text{II.}\quad B = c + k + \frac{O}{Fl} f + o + s$$

$$\text{III.}\quad \frac{O}{Fl} f + o = \frac{O}{Ca} k + \frac{O}{Ce} c$$

$$\text{IV.}\quad \frac{O}{Fl} f + o = \frac{O}{\dddot{S}} s.$$

Die erste dieser Gleichung ist ohne Erläuterung verständlich. Die zweite folgt aus dem Umstande, dafs bei der Um-

wandlung der Verbindung in ein schwefelsaures Salz für das ursprünglich darin enthaltene Fluor eine aequivalente Menge Sauerstoff eintritt. Die dritte erklärt sich daraus, dafs der in den schwefelsauren Salzen mit den Metallen verbundene Sauerstoff dem aus den Aequivalenten dieser Metalle berechneten Sauerstoffe gleich seyn mufs. Endlich die vierte gründet sich darauf, dafs der Sauerstoff der Schwefelsäure in den neutralen schwefelsauren Salzen dreimal so grofs ist als der Sauerstoffgehalt der mit dieser Säure verbundenen Basen. Bezeichnet man der Kürze wegen die Coefficienten

$$\frac{O}{Fl},\ \frac{O}{Ca},\ \frac{O}{Ce},\ \frac{O}{\ddot{S}}$$

mit den Buchstaben ε, α, β, μ, so ergeben sich die gesuchten Bestandtheile aus folgenden vier Gleichungen:

$$c = \frac{\alpha B - (\alpha + \alpha \mu + \mu) s}{\alpha - \beta}$$

$$k = \frac{(\beta + \beta \mu + \mu) s - \beta B}{\alpha - \beta}$$

$$f = \frac{B - A - s}{\varepsilon - 1}$$

$$o = \frac{(\mu \varepsilon + \varepsilon - \mu) s - \varepsilon (B - A)}{\varepsilon - 1}.$$

Die Anwendbarkeit dieser Ausdrücke würde keinem Zweifel unterliegen, wenn die darin vorkommenden, durch den Versuch bestimmten Gröfsen als absolut genau betrachtet werden könnten; diefs ist natürlich keineswegs der Fall. Es ist daher, um den Werth der angegebenen Methode beurtheilen zu können, unerläfslich, zuvor die Abhängigkeit der aus den Gleichungen berechneten Gröfsen von den bei den Versuchen unvermeidlichen Fehlern zu ermitteln.

Die Gröfse A kann bei dieser Frage füglich aufser Acht gelassen werden, da ihre Bestimmung auf einer einfachen Wä-

gung beruht, deren Fehler, in Vergleich mit den übrigen Fehlerquellen, als verschwindend klein angesehen werden darf. Nennt man die bei den beiden anderen Versuchen begangenen Fehler ΔB und Δs, so wird der durch dieselben in den gesuchten Gröfsen bedingte Fehler durch die Gleichungen

$$\Delta f = \frac{\Delta B - \Delta s}{\varepsilon - 1}$$

$$\Delta c = \frac{\alpha \Delta B - (\alpha + \alpha\mu + \mu) \Delta s}{\alpha - \beta}$$

$$\Delta o = \frac{(\mu\varepsilon + \varepsilon - \mu) \Delta s - \varepsilon \Delta B}{\varepsilon - 1}$$

$$\Delta k = \frac{(\beta + \beta\mu + \mu) \Delta s - \beta \Delta B}{\alpha - \beta}$$

ausgedrückt. Erwägt man nun, dafs die Bestimmung der Schwefelsäure eine der sichersten und schärfsten ist, und dafs daher ein Verlust oder Ueberschufs bei der Gröfse B einen gleichen Verlust oder Ueberschufs bei der Bestimmung s zur Folge haben mufs, so wird man, ohne sich merklich von der Wahrheit zu entfernen, $\Delta B = \Delta s$ setzen können. Substituirt man unter dieser Voraussetzung die berechneten Coefficienten in die Gleichungen, so ergeben sich folgende Ausdrücke :

$$\Delta f = 0$$
$$\Delta c = - 1{,}286\ \Delta B$$
$$\Delta o = 0{,}199\ \Delta B$$
$$\Delta k = 1{,}087\ \Delta B.$$

Man sieht daher, dafs ein bei der Bestimmung des B begangener Fehler ungefähr einen gleich grofsen Fehler im gesuchten Cer- und Calciumgehalt nach sich zieht, während das Fluor und der Sauerstoff mit noch gröfserer Sicherheit sich aus der Formel ergeben. Die Anwendung der entwickelten Gleichungen auf den vorliegenden Fall bringt noch einige andere, weniger erhebliche Fehlerquellen mit sich, welche in dem Um-

stande begründet sind, dafs die Gröfse A von der Wasser- und Kohlensäurebestimmung abhängig ist.

Da der Parisit aufser Cer auch noch Didym und Lanthan enthält, so wird es nöthig, das Aequivalent dieser gemengten Metalle durch einen directen Versuch zu bestimmen. Den Einflufs, welchen die bei dieser Bestimmung begangenen Fehler auf den Fehler der gesuchten Gröfsen ausübt, glaube ich indessen hier nicht weiter erörtern zu müssen, da sich schon aus der Uebereinstimmung der unten aufgeführten Resultate der Analyse ergiebt, dafs die durch denselben bedingte Unsicherheit keine erhebliche ist. Endlich ist es von besonderer Wichtigkeit, den Oxydationsgrad des in der Verbindung enthaltenen Cers zu bestimmen, weil die entwickelten Formeln nur unter der Voraussetzung gültig sind, dafs dasselbe in der Form von Oxydul, und nicht theilweise als Oxyd in der Verbindung vorkommt. Man kann sich leicht davon überzeugen, dafs das erstere in der That der Fall ist, wenn man das fein pulverisirte Fossil mit Salzsäure und Indiglösung kocht, welche dadurch nicht entfärbt wird, während auf Zusatz der kleinsten Menge Ceroxyd augenblicklich eine Entfärbung erfolgt.

Der Gehalt an Wasser und Kohlensäure läfst sich bekanntlich nicht aus dem Glühverlust ermitteln, weil sich die unbekannte Menge des in der Verbindung enthaltenen Ceroxyduls während des Glühens in Oxyd verwandelt. Ich habe daher diese Bestandtheile direct mit demselben Apparate bestimmt, welcher zum Auffangen der Kohlensäure und des Wassers bei organischen Analysen angewandt wird.

1) 1,1144 Grm. der fein pulverisirten Verbindung wurden auf diese Weise in einer schwer schmelzbaren, knieförmig gebogenen Glasröhre über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geglüht. Um die Operation möglichst gleichförmig zu reguliren, und die Reduction der Kohlensäure auf Kosten einer Ceroxydulbildung zu verhindern, wurde vermittelst eines

Aspirators ein völlig von Wasser und Kohlensäure befreiter Luftstrom durch den Apparat unter Beobachtung aller der Vorsichtsmafsregeln geleitet, welche man bei derartigen Bestimmungen anzuwenden pflegt. Die Verbindung, welche bei fortgesetztem Glühen an Gewicht nicht mehr abnahm, wog 0,8579 Grm., und hatte 0,2620 Grm. Kohlensäure und 0,0266 Wasser abgegeben. Diefs entspricht in Procenten :

Kohlensäure	23,510
Wasser	2,387
Rückstand	76,983
	102,880 *).

2) 0,8507 Grm. des bei Vers. 1) erhaltenen Rückstandes wurden wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel abgedampft, bis das Gewicht der Masse constant blieb. Beobachtet man dabei die Vorsicht, die trocknen Masse bisweilen mit schwefliger Säure zu befeuchten, und die Temperatur nicht bedeutend über den Kochpunct der Schwefelsäure zu erhöhen, so erhält man ein oxydfreies schwefelsaures Ceroxydul von völlig constanter Zusammensetzung. Die gebildeten schwefelsauren Salze wogen 1,4437 Grm. und gaben 1,9152 schwefelsauren Baryt. 100 Theile der ursprünglichen, oder 74,37 Theile der von Kohlensäure befreiten Verbindung, gaben daher 130,64 schwefelsaure Salze, worin 59,57 Schwefelsäure enthalten waren.

3) Aus 0,6799 Grm. der ursprünglichen Verbindung wurden durch eine gleiche Behandlung 0,8876 schwefelsaure Salze und 1,1815 schwefelsaurer Baryt erhalten. Diese entsprechen für 100 Theile der ursprünglichen, oder 74,10 der von Kohlensäure und Wasser befreiten Verbindung 130,58 Salz und 59,74 Schwefelsäure.

---

*) Der Gewichtsüberschufs ist eine Folge der Umwandlung des Ceroxyduls in Oxyd.

4) Die Flüssigkeit, aus welcher im Vers. 3) die Schwefelsäure bestimmt war, wurde von dem im Uebermafs hinzugefügten Chlorbarium durch Schwefelsäure, und von den darin enthaltenen Oxyden des Lanthans, Didyms und Cers durch Ammoniak befreit. Der Niederschlag wurde wieder aufgelöst, noch einmal durch Ammoniak gefällt, und die abfiltrirte Lösung der früheren hinzugefügt. Beide gaben durch Fällung mit oxalsaurem Ammoniak 0,144 kohlensauren Kalk, welche 8,57 pC. Calcium in der Verbindung entsprechen.

5) Die Flüssigkeit, welche bei Vers. 2) zur Bestimmung der Schwefelsäure gedient hatte, wurde durch Schwefelsäure von Baryt befreit. Das durch Ammoniak gefällte Oxydgemenge wog nach dem Glühen 0,7367. Aus der abfiltrirten, ammoniakalischen Flüssigkeit wurde durch oxalsaures Ammoniak 0,2242 kohlensaurer Kalk erhalten.

6) Ein Theil des bei Vers. 4) erhaltenen, vollständig ausgewaschenen Cerniederschlags wurde in Schwefelsäure gelöst, abgedampft, und bei einer den Kochpunkt der Schwefelsäure um etwas übersteigenden Temperatur so lange über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt, bis keine Gewichtsveränderung mehr bei einer etwas erhöhten Temperatur eintrat. Das wasserfreie, schwefelsaure Salz enthielt das Cer als Oxydul und wog 0,5722 Grm. Es löste sich ohne Trübung im Wasser auf und gab, mit Chlorbarium gefällt, 0,703 Grm. schwefelsauren Baryt.

Der Werth der Coefficienten α ε und μ ergiebt sich aus den Aequivalenten des Fluors, Sauerstoffs, Calciums und der Schwefelsäure. Die Ermittelung des Coefficienten β dagegen erfordert einen besonderen Versuch, da die Verbindung aufser Cer auch noch Lanthan und Didym enthält, deren gegenseitiges Verhältnifs zu einander, und deren Atomgewichte nicht bekannt sind. Es mufste daher das gemeinschaftliche Aequivalent dieser gemengten Substanzen ermittelt werden, um es statt des Cer-

atoms in die Formel zu setzen, wodurch die Gewichtsmenge dieser drei Stoffe gemeinschaftlich als c gefunden wird. Aus Vers. 6) findet man dieses Aequivalent zu 585,87.

Aus allen diesen Versuchen und Betrachtungen ergeben sich daher folgende Elemente der Berechnung :

	I.		II	
				$\alpha = 0,3906$
A =	74,10	–		$\beta = 0,1707$
B =	130,64	–	130,58	$\mu = 0,1995$
S =	59,57	–	59,74	$\varepsilon = 0,4277$.

Substituirt man die Constanten in die Gleichungen, so ergeben sich nachstehende einfache Ausdrücke für die gesuchten Gröfsen :

$$c = 1,7762\ B - 3,0377\ s$$
$$k = 1,8385\ s - 0,7762\ B$$
$$f = 1,7473\ (A + S - B)$$
$$o = 0,7473\ (B - A) - 0,5478\ s.$$

Die nach diesen Formeln und aus den direct bestimmten Niederschlägen berechnete Zusammensetzung des Fossils ist daher folgende :

	Berechnet				Mittel aus	Atom.
	I.	I.			I. II.	
La, Di, Ce	51,09	50,48	49,03		50,78	1,014
Ca	8,12	8,47	8,12	8,57	8,29	0,379
Fl	5,28	5,68			5,49	0,276
O	9,62	9,48			9,55	1,117
C̈	23,51				23,51	1,000
Ḣ	2,38				3,38	0,247
	100,00.				100,000.	

Die Form, unter welcher das Wasser in der Verbindung vorkommt, unterliegt keinem Zweifel. Es kann nicht von hygroskopischer Feuchtigkeit herrühren, da die zur Untersuchung

benutzte Substanz vor dem Glühen im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet war. Eben so wenig kann es als Krystallwasser betrachtet werden, da es erst bei einer der Rothglühhitze nahe liegenden Temperatur vollständig entweicht. Nimmt man daher an, dafs es mit Ceroxydul zu einem Hydrat vereinigt, und dafs das Fluor mit Calcium zu Flufsspath verbunden, in der Verbindung enthalten ist, so würde die Formel :

$$\left.\begin{matrix}\dot{Ce}\\ \dot{La}\\ \dot{Di}\end{matrix}\right\}\dot{H}_2 + 2\ Ca\dot{C}e + 8\left\{\begin{matrix}\dot{C}\\ \dot{La}\\ \dot{Di}\\ \dot{Ca}\end{matrix}\right\}\ddot{C}$$

der Analyse am nächsten kommen, wie die nachstehende Zusammenstellung der durch den Versuch gefundenen und aus der Formel berechneten Resultate zeigt :

	berechnet		gefunden
Kohlensäure	23,64	—	23,51
Ceroxydul mit $\dot{La}$ u. $\dot{Di}$	52,89	—	52,36
Kalkerde	3,15	—	3,17
Fluorcalcium	10,53	—	11,51
Ceroxydul mit $\dot{La}$ u. $\dot{Di}$	7,37	—	7,08
Wasser	2,42	—	2,38
	100,00		100,00

Zur Kenntnifs des Asaron's und einiger daran beobachteten Krystallisationsphänomene;

von Dr. *Carl Schmidt* aus Kurland.

Aus der Wurzel von *Asarum europaeum* läfst sich durch Destillation mit Wasser ein sogenannter Camphor abscheiden,

dessen Existenz von Goertz, dann von Lassaigne und Feneuille dargethan wurde, bis Gräger (Dissert. inaugur. de Asaro europaeo. Götting. 1830) denselben ausführlicher qualitativ, Blanchet und Sell endlich in ihrer bekannten Arbeit über die aetherischen Oele (Annalen 1833 pag. 296—300) elementaranalytisch untersuchten. Prof. Wöhler hatte die Güte, mir eine Quantität dieses Stoffes zum näheren Studium zu übergeben, die sich jedoch, wiewohl sie über eine Unze betrug, bei den, sich nach einigen Versuchen herausstellenden complicirten Erscheinungen gegen Oxydations- und Zersetzungsmittel, für eine ausführliche Untersuchung des Stoffes an sich, vielleicht als Typus einer ganzen Gruppe ähnlicher Substanzen, als zu gering auswies. Demungeachtet will ich die Resultate, zu denen ich gelangt bin, mittheilen, sie können bei spätern Arbeiten nützlich seyn.

Krystallform. Die Krystalle gehören dem klinorhombischen (2- und 1gliedrigen Weifs; hemiorthotypen Mohs) System an; ich wähle die Bezeichnung Naumann's, weil sie die kürzeste ist und seine Ableitungsweise der schiefwinkligen Systeme in streng wissenschaftlicher Form die klarste Uebersicht der Combinationen gestattet.

Die Berechnung gründet sich auf folgende Messungen:

a) $\infty P : \infty P = 121^\circ\ 51'$ (Mittel aus 7 Beobachtungen, wahrscheinlicher Fehler der einzelnen Messung $= 9{,}2'$, des Mittels $= 3{,}48'$).

b) $\infty P \infty : oP = 73^\circ\ 47'$ (Mittel aus 9 Beobachtungen, wahrscheinlicher Fehler der einzelnen $= 6{,}8'$, des Mittels $= 2{,}27'$).

Der Entwickelung der Combinationen lagen approximative Messungen und der Kantenparallelismus zum Grunde, erstere wichen nie über 20 von den berechneten Winkeln ab. Es ergiebt sich daraus:

a) Axenverhältnifs der Grundform P :

a : b : c = 0,53267 : 1 : 0,53391.

(a Hauptaxe, b Klinodiagonale, c Orthodiagonale.)

b) Verhältnifs der Diagonalen :

α. des Prisma's ∞P = 0,55604 : 1

β. der schiefen Endfläche oP = 0,53391 : 1 = c : b.

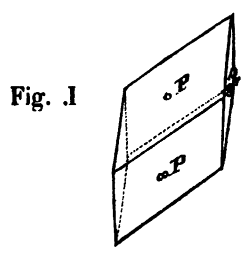
Die beobachteten Formen und ihre Combinationen sind :

1) Combination des Prisma's der Grundform ∞P mit der schiefen Endfläche oP (s. Fig. I).

Winkel : oP : ∞P = 82° 12′ und 97° 48′

∞P : ∞P = 121° 51′.

Fig. .I



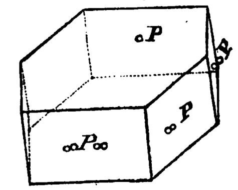
2) Die vorige Combination mit dem orthodiagonalen Flächenpaar ∞P∞ als gerade Abstumpfung der schärfern Kante der Grundform, demnach das Zeichen der Comb. : ∞P. oP ∞P∞ (häufig) (s. Fig. II.).

Winkel : ∞P∞ : ∞P = 119° 4½′,

∞P∞ : oP = 73° 47′

von oP (Flächenwinkel) = 123° 48′ und 56° 12′

Fig. II.



3) Zur vorigen Combination tritt das Klinodiagonal-Flächenpaar (∞P∞) als gerade Abstumpfung der stumpfen Kanten der

Grundform, die allmälich durch Ausdehnung der Flächenpaare ∞P∞ und (∞P∞) immer mehr zurück tritt, bis endlich beistehende Figur als Combination benannter Flächenpaare mit oP

Fig. III.

erscheint. Letztere namentlich in den durch Destillation der amorphen Modification mit Wasser erhaltenen Krystallen, doch sämmtliche Uebergänge nicht selten.

Gräger erwähnt sie als Würfel, die Comb. 2 als sechsseitige Säulen, Blanchet und Sell geben die von ihm erhaltenen Krystalle als sechsseitige Prismen an. Mit dieser Uebereinstimmung der Krystallform gehen die analytischen Resultate Hand in Hand, aus denen sich wohl die Nichtexistenz eines 2ten krystallisirbaren Stoffes im Destillate dieser Wurzeln ergiebt.

Winkel : oP : ∞P∞ $=$ 73° 47′ (s. Fig. III.)

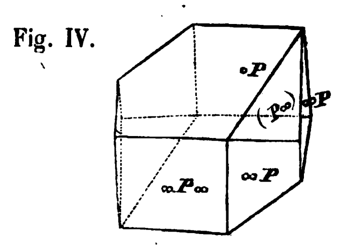
oP :(∞P∞)$=$ 90°.

4) Die Combination 2 mit dem Klinoprisma (P∞) als Abstumpfung der Combinationsecke zwischen oP und dem stumpfern Winkel des Prisma's ∞P (s. Fig. IV.).

Comb.-Zeichen $=$ ∞P . oP . ∞P∞ . (P∞)

Winkel : oP : (P∞) $=$ 135° 4′,

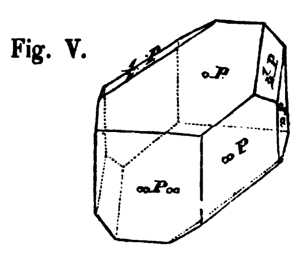
Fig. IV.



5) Combination 2 mit einer Pyramide der Hauptreihe und zwar der positiven Hemipyramide $\frac{1}{2}P$, als Abstumpfung der Combinationskanten von ∞P und oP, also das Zeichen der Comb. $= \infty P \,.\, oP \,.\, \infty P \infty \,.\, \frac{1}{2}P$ (die Flächen parallel der Combinationskante mit oP oder ∞P durch Aufeinanderfolge unzähliger Combinationen mit oP gestreift. (s. Fig. V.)

Winkel : $oP : \frac{1}{2}P = 150^{\circ}\ 23'$
$\infty P : \frac{1}{2}P = 111^{\circ}\ 49'$

Fig. V.

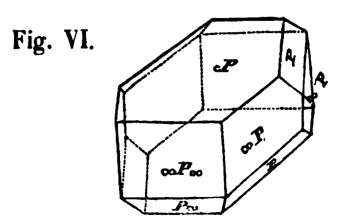


6) Combination 2 mit der Grundform P als Abstumpfung der Combinationskante von oP und ∞P und zwar, wie in der vorigen Comb. die positive Hemipyramide; ferner mit dem orthodiagonalen Hemiprisma $P\infty$ als Abstumpfung der Combinationskante von $\infty P \infty$ und oP; letztere Fläche parallel diesen Kanten schwach gestreift. (s. Fig. VI.)

Combinationszeichen $= \infty P \,.\, oP \,.\, \infty P \infty \,.\, P \,.\, P\infty$

Winkel : $P : oP = 128^{\circ}\ 5\frac{1}{2}'$
$P : \infty P = 134^{\circ}\ 6\frac{1}{2}'$
$P\infty : \infty P \infty = 104^{\circ}\ 47'$.

Fig. VI.



Die Figuren sind unter der Elevation $\varepsilon = 9^{\circ}\ 28'$ und der Declination $\delta = 18^{\circ}\ 26'$ gezeichnet.

Analysen und Metamorphosen.

Die Krystalle waren ganz weifs und scheinbar rein, die Elementaranalyse ergab :

0,506 Substanz — 1,288 CO_2 und 0,350 HO

demnach in 100 Th. :

C = 69,50
H = 7,68
O = 22,82.

Blanchet und Sell erhielten (auf C = 75,12 berechnet):

	I.		II.		III.
C =	69,27	—	68,56	—	68,41
H =	7,77	—	7,79	—	7,67

Die, wenn gleich unbedeutende, Abweichung von Blanchet und Sell's Resultaten, konnte von einer fremdartigen Beimengung in geringer Menge herrühren; ich glaubte, die Substanz durch Umkrystallisiren reinigen zu können und erwärmte sie demnächst mit etwas starkem Alkohol. Die Krystalle lösten sich mit Leichtigkeit,— plötzlich begann die Lösung, nachdem sie etwa 10 — 15 Minuten im Sieden erhalten worden, sich gelblich, gelb, röthlich, endlich tief blutroth zu färben, eine Erscheinung, die nicht wohl einer bedeutenden Oxydation zugeschrieben werden konnte, da die Lösung in einem Kölbchen vorgenommen, und letzteres mit Alkoholdämpfen erfüllt war. Ueber Nacht hatte sich ein Theil des urprünglichen Asaron's in den beschriebenen Krystallen ausgeschieden; der Rest, 4 Wochen lang unter einer Glocke dem freiwilligen Verdunsten überlassen, bildete eine rothe, zähe harzartige Masse, in der auch keine Spur krystallinischer Structur zu entdecken war, eine Masse, die in Alkohol gelöst, wieder zu derselben amorphen Substanz eintrocknete, durch Wasser aus der alkoholischen Lösung in amorphen, lebhafte Molecularbewegung zeigenden Kügelchen gefällt wurde, zwischen Uhrgläsern erhitzt, verkohlte, ohne zu sublimiren, — kurz fast keine der Eigenschaften des ursprünglichen Camphors theilte.

Die bei diesem Procefs anfangs erhaltenen Krystalle von dem rothen unkrystallisirbaren Fluidum durch Pressen zwischen Fliefspapier befreit, gaben, der Elementaranalyse unterworfen :

1) 0,3777 Substanz — 0,960 CO_2 nnd 0,2605 HO
2) 0,4045 „ — 1,029 CO_2 — 0,2775 HO
3) 0,485 „ — 1,230 CO_2 — 0,3355 HO

Demnach in 100 Theilen :

	I.		II.		III.
C =	69,40	—	69,46	—	69,25
H =	7,66	—	7,62	—	7,69
O =	22,94	—	22,92	—	23,06

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd bewerkstelligt, indem gegen das Ende der Operation ein Strom reinen Sauerstoffs darüber geleitet, und dieser nach beendigter Verbrennung durch atmosphärische Luft verdrängt wurde.

Die amorphe rothe harzähnliche Substanz ergab :

1) 0,5745 Substanz — 1,444 CO_2 und 0,4025 HO
2) 0,401 — — 1,015 CO_2 — 0,276 HO

Demnach in 100 Th. :

	I.		II.
C =	68,63	—	69,11
H =	7,78	—	7,65
O =	23,59	—	23,24

Der Theil II. war unmittelbar nach dem Abgiefsen von den Krystallen eingetrocknet und im Platinschiffchen geschmolzen worden, der I. nach 4 Wochen langem Stehen und freiwilligem Verdunsten an der Luft; bei letzterm scheint mir der Mindergehalt an C von etwas hartnäckig zurückgehaltenem Alkohol herzurühren, wofür auch der H Ueberschufs spricht.

Es scheint demnach ein Oxydationsproduct, eben diese rothe Substanz, in sehr geringer Menge als färbendes Princip eingemengt, während das wesentliche Moment dieses Processes in einem Uebergange aus dem krystallisirten in den amorphen Zustand, vielleicht einer, den Cyansäuren, dem Aldehyd, Chloral etc. ähnlichen Umsetzung der Elemente beruht.

Wie erwähnt, ist diese rothe Substanz in keiner Weise sublimirbar, ein wahres Harz; unterwirft man sie dagegen mit Wasser der Destillation, so erhält man ein mit Oeltröpfchen geschwängertes Destillat, in dem jene alsbald zu farblosen oder schwach röthlichen Krystallen der durch Zusammentreten der 3 Hauptschnitte gebildeten Elementarform Fig. III. erstarren.

Erhält man diese Krystalle für sich in Glasröhren eingeschmolzen bei einer 100° übersteigenden Temperatur, etwa bis 120°, so erstarren sie proportional der Dauer des Schmelzens langsamer wieder (natürlich von dem Zeitpunkt an gerechnet, wo die Glasröhre bis unter den Erstarrungsgrad der Substanz erkaltet); 10 Minuten bei 140° erhalten, erfolgt erst nach 3 Stunden, 20 Minuten erst nach 12, ungefähr ½ Stunde erst nach 24 Stunden vollständige Krystallisation. Steigert man die Temperatur bis auf 210° uud erhält sie etwa ½ Stunde so hoch, so findet man erst nach 3 Tagen Alles wieder krystallisirt. Die Metamorphose, oder wenn wir wollen, die Aenderung der Lage der kleinsten Theilchen gegen einander, erfolgt hier also nicht plötzlich, sondern allmälig mit zahlreichen Uebergängen, wie es auch bei der Lithofellinsäure, der Opiansäure, dem Opianäther u. a. beobachtet worden ist.

Schon Blanchet und Sell gaben an, dafs der Siedepunkt bei 280° beginnend, bis 300° steige, wo die Substanz sich zersetze, ohne überzudestilliren, während sie für sich zwischen Uhrgläsern leicht und vollständig flüchtig ist. Die Erscheinung erklärt sich sehr einfach durch den Uebergang eines Theils in die amorphe, nicht flüchtige Modification. Den directen Beweis lieferte mir das Scheitern einer Dampfbestimmung, die ich durch genaue Regulirung der Temperatur des Metallbades bei 290° trotz Blanchet's und Sell's Angabe ausführen zu können glaubte. Es entwich etwas an einem darüber gehaltenen Glasplättchen zu den gewöhnlichen Krystallen erstarrender Dampf, dann trat Stockung ein — ich hob den Ballon aus dem Bade —

er enthielt noch den gröfsten Theil als röthliche, beim Erkalten zäh dickflüssige Masse, in der sich erst nach 4 Tagen Krystallgruppen bildeten, die, von dem amorphen Theil durchdrungen und umgeben, übrigens die Form des nach dem Schmelzen krystallisirenden Asarons zeigten. Es fand also mit der Substanz für sich bei 290° dieselbe Umsetzung der Elemente statt, die in der alkoholischen Lösung schon beim Siedpunkt derselben erfolgte. Die amorphe Modification mit Wasser in Glasröhren eingeschmolzen und 2 — 3 Stunden bei 200° erhalten, blieb unverändert.

Die Krystalle lösen sich mit Leichtigkeit, die amorphe Modification schwer, erst nach längerem Kochen in concentrirter Salpetersäure, beide gaben sogleich Oxalsäure ohne krystallisirbares Zwischenproduct.

Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt, gaben sie unter Reduction der Chromsäure ein amorphes rothes Harz, das keine weitere Veränderung erleidet. Es ist unkrystallisirbar, aus der alkoholischen Lösung, wie die ersterwähnte amorphe Modification, durch Wasser amorph fällbar, nicht flüchtig und nach mehrmaligem Lösen in Alkohol, Fällen mit Wasser und Schmelzen ohne Reaction auf Pflanzenfarben.

0,8883 so gereinigt gaben 2,149 CO_2 und 0,551 HO.

Demnach in 100 Theilen :

$$C = 66,06$$
$$H = 6,89$$
$$O = 27,05.$$

Eine oberflächliche Ansicht dieser Zahlen genügt, den Eintritt einer gewissen Menge Sauerstoff mit gleichzeitiger Abscheidung seines Aequivalents Wasserstoff zu erkennen.

Bleihyperoxyd und Schwefelsäure sind ohne Einflufs. Manganhyperoxyd und Schwefelsäure geben eine ähnliche harzartige Masse, wie Chromsäure, hier wie dort leicht löslich in Alkohol, unkrystallisirbar, aus der alkoholischen Lösung durch Wasser ge-

fällt Harzkügelchen bildend, die, selbst nach mehreren Tagen, bei starker Vergröfserung untersucht, keine Spur krystallinischer Structur erkennen liefsen. Ich unterliefs die Analyse, da hier jeder Anhaltspunkt für Reinheit der Substanz fehlt. Offenbar ist jedoch die rothe Färbung der alkoholischen Lösung in dem ersterwähnten Versuch ein untergeordnetes, der Oxydation durch den Sauerstoff der zurückgebliebenen Luft zuzuschreibendes Phänomen.

Das rothe Harz wurde durch Schmelzen in schwefligsaurem Gas oder Chlorwasserstoffgas nicht verändert, eben so wenig erfuhren jedoch die reinen Krystalle dadurch eine Zersetzung.

Ich schritt zur Behandlung mit Chlor, das sehr energisch einzuwirken schien:

3,114 Grm. der krystallisirten Substanz durch Schmelzen und Wiedererstarren auf die Wände eines Uförmigen gewogenen Rohrs vertheilt, wurden in einen Strom trocknen Chlor's gebracht. Im Moment des Daraufströmens schmolz Alles an den Wänden, die Substanz wurde tief blutroth, die Temperatur stieg rasch, die Erhitzung und Absorption war so heftig, dafs Abkühlung nöthig war. Die geschmolzene Masse gerieth in ein scheinbares Kochen, das selbst in dem abkühlenden Wasser noch eine Zeit lang anhielt, und, wie wir gleich sehen werden, offenbar theilweise auf einem Austritt von Wasserstoff als Chlorwasserstoff beruhen mufste. Gleich nach dieser ersten heftigen Reaction gieng die Farbe aus dem Rothen in Grün über, das Kühlwasser wurde nach 10 Minuten wieder entfernt, und die Absorption des Chlors ging ruhig weiter.

Nachdem 1,440 Chlor aufgenommen worden, d. h. richtiger der Apparat um so viel an Gewicht zugenommen hatte, unterbrach ich die Operation, löste die Masse in Alkohol, was leicht erfolgte, und liefs diesen verdunsten; — es blieb eine grüne, amorphe, harzige, selbst nach ein Paar Tagen nichts Krystallinisches ausscheidende Masse zurück.

0,421 dieser Masse durch Schmelzen von Alkohol befreit, gaben 0,728 CO_2 und 0,167 HO.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

$$C = 47,22$$
$$H = 4,41.$$

Das Mittel obiger Analysen zu Grunde gelegt, hätten, Falls eine dem aufgenommenen Chlor äquivalente Menge Wasserstoff ausgetreten, erhalten werden müssen :

$$C = 47,4$$
$$H = 4,3.$$

Wäre sämmtlicher Wasserstoff darin geblieben, so hätte der Versuch geben müssen :

$$C = 47,4$$
$$H = 5,2$$

es ist demnach offenbar Wasserstoff als Chlorwasserstoff ausgetreten und durch sein Aequivalent Chlor ersetzt worden.

Dieser Procefs kann aber nicht allein die Ursache des vorerwähnten scheinbaren Kochens der schmelzenden Masse gewesen seyn, — sie war Product der ersten Einwirkung, eine Erscheinung, die nur die Aufnahme des kleinsten Theils Chlor begleitete, während die Absorption des gröfsern später ganz ruhig erfolgte (einer approximativen Wägung gleich nach erfolgter Abkühlung zufolge $^2/_3$ der ganzen Menge).

Erinnern wir uns der bei der merkwürdigen Metamorphose der Cyansäure stattfindenden heftigen Reaction, dieses in hermetisch verschlossenen Gefäfsen ohne äufsere Veranlassung die Umsetzung der Elementartheilchen begleitenden stürmischen Wallens und Siedens, das in jedem Augenblick das Gefäfs zu zerschmettern droht, so haben wir, glaube ich, den Schlüssel zur Erklärung obigen Phänomens.

Im Anfange wird die Masse roth, es wird, in Folge einer Spur Feuchtigkeit in dem Apparat, das vorhererwähnte rothe Harz gebildet; — im darauf folgenden Moment schmilzt die

Masse und das scheinbare Kochen beginnt, — es ist die in Folge der Expansion, Condensation oder blofsen Lagenverändrung der Elementartheilchen gegen einander stattfindende Wärmeentwickelung. Sobald ein Massendifferential durch äufsere Einwirkung, sey es Wärme oder Chromsäure, Chlor oder Salpetersäure, eine Aenderung in seiner Elementarconstitution erlitten, ist der Anstofs zur allgemeinen Umsetzung gegeben, und geschieht diese momentan, wie in diesem Falle, so mufs in Folge der dadurch bewirkten Temperaturerhöhung und gröfsern Beweglichkeit der Elementartheilchen um so raschere Einwirkung fremder Körper, z. B. des Chlors Statt finden.

Diefs wirkt nun auf die amorphe Modification ein; der Schlufs, analoge Substitutionsproducte erfolgen zu sehen, liegt nahe, — der Versuch bestätigte diese Voraussetzung.

Ungefähr 3 Gramm wurden ungewogen mit trocknem Chlor behandelt, von Zeit zu Zeit Theilchen der schmelzenden grünen Masse in Alkohol gelöst und der Selbstverdunstung überlassen; alle hinterliefsen amorphe Massen, selbst gleich beim Beginn der Reaction, wo die Masse noch roth erschien; die alkoholische Lösung aller mit Wasser gemischt, zeigte stark lichtbrechende Oel- oder Harztröpfchen in lebhafter Molecularbewegung, ohne selbst nach Wochen, eine Spur krystallinischer Structur zu zeigen. Die Einwirkung des Chlors wurde 36 Stunden fortgesetzt, zuletzt unter künstlicher Erwärmung, — immer wurde dasselbe Resultat erhalten.

Wurden Krystalle in demselben Apparat, nur von vornherein starker äufserer Abkühlung dem Strom trocknen Chlor's ausgesetzt, so erfolgte gar keine Veränderung, — es bedarf also für den ersten Impuls einer Temperatur über 10° C.

Wie wir hier offenbar eine Reihe der amorphen Modification analoger amorpher Chlorverbindungen haben, so dürfte wahrscheinlich eine der krystallisirten Substanz correspondirende Reihe von krystallisirbaren Chlorverbindungen empirisch-

gleicher Zusammensetzung, doch gewifs eben so verschiedener Constitution existiren; — mir ist es nicht gelungen, sie darzustellen.

Alle erwähnten Producte der Chlor-Substitution sind nicht flüchtig.

Die Untersuchung der Einzelnen hatte, nachdem die Möglichkeit eines derartigen Processes, so wie die Existenz der erwähnten Producte einmal nachgewiesen, weiter kein Interesse — ich überlasse sie gern den Verehrern der Substitutionstheorien.

Ich unterwarf die Producte mehrerer Versuche, also ein Gemenge von Chlorverbindungen, das etwa gleiche Theile Asaron und Chlor enthalten mochte, der trocknen Destillation — es giengen ein grünes, dickflüssiges, chlorhaltiges Oel, Salzsäure und verschiedene gasförmige Producte über, eine grofse Menge Kohle blieb im Rückstande.

Das Oel setzte innerhalb mehrerer Tage nichts Krystallinisches ab; ich unterwarf es daher einer nochmaligen Destillation. Der gröfste Theil gieng bei 220° — 224° über, er wurde für sich gesammelt und stellte ein dunkelgrünes, ölartiges, ganz erkaltet etwas dickliches Liquidum, schwerer als Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser dar. Es war so wenig, dafs es kaum zu einer Verbrennung hinreichte, ich mufste mich entschliefsen, letztere mit reinem Kupferoxyd in einem langen, sehr engen Verbrennungsrohr mit einigen vorgelegten Asbestpfropfen vorzunehmen, das ganze Rohr mit dem Inhalt hinterher in reine Salpetersäure zu stellen und den Chlorgehalt der Kupferlösung zu bestimmen, um wenigstens approximative Resultate zu erhalten.

0,3118 so behandelt, geben 0,565 CO_2 und 0,136 HO
— — 0,364 Chlorsiber = 0,0898 Chlor.

Demnach in 100 Theilen:

$$C = 49{,}48$$
$$H = 4{,}85$$
$$Cl = 28{,}80$$
$$O = 16{,}87.$$

Das Asaron löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber, bald, besonders bei gelindem Erwärmen, braunrother Farbe; aus der in der Kälte frisch bereiteten Lösung wird es durch Wasser noch scheinbar unverändert gefällt.

Wurde die Lösung erwärmt oder läfst man sie eine Weile stehen, so erhält man auf Wasserzusatz einen braunen harzigen Niederschlag, während die Flüssigkeit dieselbe Farbe behält; diefs hatte schon der Verfasser der oben citirten Dissertation bemerkt. Die Vorgänge sind hier offenbar zu complicirt, um im Kleinen mit Sicherheit ermittelt werden zu können.

Dasselbe gilt von der Einwirkung der sogenannten wasserfreien Schwefelsäure. Bringt man Krystalle in einen trocknen Ballon und leitet die Dämpfe der Säure hinein, so erfolgt anfangs keine besondere Reaction, sie schmelzen nicht. Allmälich beginnen sich die Krystalle an der Oberfläche zu röthen, das Roth geht in Braun und Schwarz über, weiter unten werden dieselben grün, blau, violett, gelb, kurz, fast in alle Farben spielend. Immer, selbst bei grofsem Ueberschufs von Schwefelsäure, wird nur ein kleiner Theil angegriffen. Wasser löst die braune Substanz mit intensiv schwarzbrauner Farbe auf, beim Neutralisiren mit Alkalien fällt eine schwarzbraune Substanz in Flocken nieder, die Lösung bleibt gefärbt; mit kohlensaurem Baryt im Ueberschufs gesättigt, bleibt etwas Baryt in Lösung. Die blau, grün, roth gelb angelaufenen Krystalle bleiben in Wasser unverändert, sie lösen sich leicht und vollständig in Alkohol. Ich hatte, wie gesagt, zu wenig Material, um den Procefs weiter verfolgen zu können.

Versuchen wir, uns Rechenschaft über die Constitution dieses Körpers zu geben, so ist einerseits die Aehnlichkeit der Kry-

stalle mit dem Laurineencamphor, andererseits die der amorphen Substanz mit den Harzen in die Augen springend.

Beiden Andeutungen wird entsprochen, wenn wir eine Formel mit 10 oder 20 Aequivalenten C dafür aufzustellen vermögen.

Blançhet's und Sell's analytische Resultate, so wie die meinigen, lassen sich ungezwungen mit der Formel C_{20} H_{13} O_5 in Einklang bringen.

berechnet	Blanchet und Sell fanden (auf C = 75,12 ber.) I.	II.	III.
C_{20} = 69,40	C = 69,27	68,56	68,41
H_{13} = 7,51	H = 7,77	7,79	7,67
O_5 = 23,09	O = 22,96	23,65	23,92

Meine Resultate :

	a) Krystalle, I.	II.	III.	b) amorphe Substanz, I.	II.
C =	69,40	69,46	69,25	68,62	69,11
H =	7,66	7,62	7,69	7,78	7,65
O =	22,94	22,92	23,06	23,60	23,24

Ich lege auf die Analyse des chlorhaltigen Oels keinen besondern Werth; versuchen wir es dennoch, die Resultate dieser Formel anzupassen, so würde die Formel C_{20} H_{11} Cl_2 O_5 sich mit jenen vereinigen lassen :

Für C_{20} H_{11} Cl_2 O_5

	berechnet	gefunden
C =	49,67	49,48
H =	4.54	4,85
Cl =	29,26	28,80
O =	16,53	16,87

Mit der Annahme einer Vertretung von 1 Aeq. H durch O stimmt ferner die Analyse des rothen Harzes hinlänglich überein:

Für C_{20} H_{12} O_6

	berechnet	gefunden
C =	66,70	66,06
H =	6,66	6,89
O =	26,64	27,05

Sollte diese Formel in der That die richtige seyn, so enthielte diese Substanz die Elemente von 2 Aequiv. der sogenannten wasserfreien Camphorsäure minus 1 Aeq. HO, doch sind mir bis jetzt alle Versuche, sie aus dieser durch Entziehung der Elemente des Wassers darzustellen, gescheitert.

Läfst man ferner in der Formel mehrerer krystallisirten Harze $= C_{20} H_{14} O_2$ 3 Aeq. H durch 3 O ersetzen, so gelangte man *empirisch* auch auf $C_{20} H_{13} O_5$, ich mufs die experimentelle Lösung dieser Frage der Zukunft anheimstellen, lege aber auf diese Vermuthungen wenig Werth.

Krystallogenese.

Als zweiter Theil der krystallographischen Darstellung mögen folgende Beobachtungen hier ihren Platz finden :

Löst man eine *gröfsere* Quantität Asaron in Alkohol und überläfst sie der freiwilligen Verdunstung, so erhält man *nur Combinationen* (Fig. II. IV. V. VI. u. a.) *in keinem Falle glückt es so z. B. die Primitivform* ∞P . oP (Fig. I.) zu erhalten.

Mischt man die alkoholiche Lösung mit Wasser, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, die, in demselben Moment auf ein Papierfilter gebracht, als Ganzes durchläuft; — bei genauerer mikroskopischer Untersuchung sieht man zahllose $^1/_{800}{}'''$— $^1/_{600}{}'''$ grofse, sphärische, das Licht stark brechende und kleinen Oeltröpfchen sehr ähnliche Körper *in starker Molecularbewegung.*

Hat man, um rasche Verdunstung zu verhüten, den Tropfen mit einem Glasplättchen bedeckt, so sieht man nach 5 — 10 Minuten diese Kügelchen an den durch feine Risse, Staubtheilchen etc. uneben gewordenen Stellen des Glases sich gruppenweise sammeln, *die Molecularbewegung wird schwächer und hört endlich ganz auf;* — eine ganz ähnliche Erscheinung, wie sie von Wöhler bei dem Sulfohydrochinon beobachtet worden ist (Annalen Bd. LI. S. 159.).

Aehnlich den regelmäfsig geordneten Parthieen, die sich

beim Herumfahren mit einem Magnet unter mit Eisenfeile bestreuten Papierbogen bilden, oder der regelmäfsigen Vertheilung der Staubtheilchen auf dem mit — E geladenen, Kleistischen Flaschen bezeichneten Elektrophorkuchen, sieht man jetzt die *Kügelchen in den anfangs regellos zusammengehäuften Massen sich zu regelmäfsigen Gruppen ordnen*, wie man wohl in Arsenalen die Kugeln aufzuhäufen pflegt.

Beobachtet man die einzelnen Gruppen genau, so findet man *immer je* 4 *in dieser Weise :* ∘8 aneinander gelagert.

Die optische Differenz der Zwischenwände verschwindet allmälig, d. h. also, der Durchmesser der sphärischen Oberfläche der einzelnen zusammengetretenen Individuen wird immer gröfser und die Gruppe gewinnt das Ansehen *eines schief abgeschnittenen Prisma's, dessen sämmtliche Kanten gleichmäfsig abgerundet* worden.

Wird endlich der Durchmesser der Einzelindividuen $= \infty$ d. h. übersehen wir statt der 4 Halbkugeloberflächen *eine* Ebene, so hat der Procefs sein Ende und der *Krystall steht fertig* da.

Es geht diese Verwandlung mit grofser Schnelligkeit vor sich — mit einem Blicke übersieht man alle möglichen Uebergänge, bis in Zeit einiger Minuten alle regellosen Haufen verschwunden und durch zahllose, *sämmtlich* die *Primitivform* (oP . ∞P) repräsentirende Krystalle ersetzt worden.

Doch nicht alle in dem milchigen Tropfen schwebende Molecule sammeln sich so rasch an den bezeichneten Stellen des Glases — viele schwimmen, wenn das Zerfallen der Gruppen — (es erinnert wirklich in mancher Beziehung an das Zerfallen des homogenen Dotters beim Furchungsprocefs) — erst begonnen, noch isolirt in der Flüssigkeit — *sie zeigen so lange Molecularbewegung, bis sie in eine gewisse Nähe des werdenden Krystalls gelangt.*

Ist dieser schon vollendet, so findet keine Verschmelzung statt — wenigstens habe ich unter Hunderten kein Beispiel der

Art beobachtet — war er noch in der Bildung begriffen, so lagert sich eine gewisse Anzahl Molecule regelmäfsig um denselben, *die Primitivform verschwindet, und wenige Augenblicke darauf erkennt man deutlich die Configuration einer Combination*, unter denen ich meist die unter Fig. II. gezeichnete oP . ∞P . ∞P∞, zuweilen dieselbe mit dem klinodiagonalen Flächenpaar (∞P∞) (Fig. III, wenn man sich alle 4 Seitenkanten mehr oder weniger abgestumpft denkt) beobachtete.

Destillirt man die amorphe Modification der beschriebenen Substanz mit Wasser, so gehen Oeltröpfchen über, die zu kleinen regelmäfsigen Krystallen erstarren. Auch diese zeigen sämmtlich eine *Elementarform*, Fig. III. oP . ∞P∞ . (∞P∞) d. h. *sie sind durch Zusammentreten der 3 Hauptabschnitte der Primitivform entstanden.*

Löst man diese Krystalle auf dem Objectträger in Alkohol und *verlangsamt* die Verdunstung durch Bedecken mit einem zweiten Glasplättchen, so erhält man *Combinationen* — bei rascher Verdunstung eine amorphe Masse, in der sich allmälig gewisse Punkte der Beziehung, der Anhäufung der Materie zu regelmäfsigen, anfangs einfachen, dann complicirten Formen zeigen, Krystalle, wie sie sich nach dem Schmelzen der Substanz im Erstarrungsmomente bilden.

War der Alkohol wasserhaltig, so erfolgt nach dem Verdunsten dasselbe Phänomen, wie beim Mischen einer alkoholischen Lösung mit Wasser; nach abgelaufenem Krystallisationsprocefs sieht man keinen einzigen Krystall der Form III, sondern, wie bemerkt, anfangs lauter *Primitivformen* (Fig. I) dann auf die erwähnte Weise entstandene *Combinationen* (Fig. II. und die Mittelformen zwischen II und III).

Wir haben beim Diamant convexe, beim Alaun vertiefte Flächen.

Denken wir uns die drei senkrechten Coordinatebenen als tangirende Flächen an die Kugel gelegt, oder, was dasselbe sagt, die Normalen jener durch's Centrum gehend, endlich die sechs

dadurch in der Kugeloberfläche fixirten Punkte immer mehr hervorgestülpt, so haben wir alle Uebergänge von der Kugel bis zum Octaëder, wie wir sie bei diesem interessanten Krystall in der Natur finden.

Denken wir uns dagegen sechs sphärische Molecule nach den drei Dimensionen des Raumes übereinandergestellt, so haben wir ein Octaëder mit nach ihren beziehlichen Mittelpunkten hin vertieften Flächen. Je gröfser die Parameter der jede Fläche constituirenden drei Kugeloberflächen werden, desto mehr wird sich jene einer Ebene nähern, desto spitzer die Eckpunkte werden, bis endlich für den Durchmesser $= \infty$ der regelmäfsige Octaëder constituirt ist.

Dafs ähnliche *Ansichten* schon früher aufgestellt worden, weifs ich, doch sind mir keine bestätigenden Beobachtungen bekannt, ich glaubte defshalb diese, so lückenhaft sie sind, vollständig wiedergeben zu müssen.

Bringt man einen Tropfen Glaubersalz- oder Salpeterlösung unter's Mikroskop, so sieht man *plötzlich* aus einer klaren Flüssigkeit die fix und fertigen, doch unbestimmbaren, spiefsigen oder dendritischen Krystalle vollseitig hervorschiefsen, bei langsamer Verdunstung werden die Krystalle regelmäfsig, doch bilden sie sich auch hier so rasch, dafs es unmöglich ist, die eigentliche Metamorphose zu verfolgen.

Dieser Gegenstand ist für die theoretische Chemie zu wichtig, um so leicht darüber wegzugehen; nach vollständigern Beobachtungen von den Hauptverbindungen der einfachen und zusammengesetzten Radicale hoffe ich künftig darauf zurückzukommen.

Ueber Gallussäure und Gerbsäure, Verhalten dieser Säuren zu Basen, Darstellung, Eigenschaften und Constitution ihrer wichtigsten Salze;

von Dr. *Phil. Büchner*, jun.

Es möchte wohl kaum eine organische Substanz geben, welche öfter zum Gegenstande sorgfältiger Untersuchung gemacht wurde, als die Gallussäure und Gerbsäure. Nichts desto weniger ist das Studium ihrer Eigenschaften noch keineswegs erschöpft. Die neueren Arbeiten beschränken sich gröfstentheils nur auf die Reindarstellung derselben — mit der Frage, ob die Gallussäure in der Natur als solche gebildet vorkommt — und mit ihrer Constitution. Dagegen war die Reindarstellung ihrer wichtigsten Verbindungen noch nicht gelungen, und nur wenige derselben ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach erforscht. Ich machte daher diese beiden Säuren zum Gegenstande einer Untersuchung in dem Laboratorium zu Giefsen, in der Hoffnung, für die Wissenschaft einigen Gewinn daraus zu ziehen; ich habe es dabei an Bemühen nicht fehlen lassen. Dafs dadurch der Gegenstand nicht erschöpft ist, ist mir wohl bewufst; indessen bei dem grofsen Umfang desselben und der Schwierigkeit der Untersuchung, wird diese Abhandlung wenigstens als Beitrag zu seiner Kenntnifs ihre Veröffentlichung rechtfertigen. Wenn ich bei manchen Arbeiten sehr ausführlich war, öfter ganz unbedeutend scheinende Sachen aufführte und wiederholte, so möge man diefs dem Umstande zu gut halten, dafs es darauf ankommt, genau das angegebene Verfahren einzuhalten. Die Erledigung so mancher Erscheinungen, die sich mir im Laufe dieser Untersuchung darboten, habe ich mir übrigens in Aussicht gestellt, sobald mir Zeit und Umstände es gestatten werden.

A. *Gallussäure.*

Die Gallussäure wurde von Scheele entdeckt; er fand sie in einer Galläpfelinfusion auskrystallisirt, welche längere Zeit sich selbst überlassen und unterdessen geschimmelt war. Scheele schlofs hieraus, dafs sie in den Galläpfeln fertig gebildet vorhanden sey, in Verbindung mit einer schleimigen Substanz, welche hindernd auf ihre Krystallisation wirke und welche während dem Schimmeln der Galläpfel zerstört werde. Diese Vermuthung fand darin noch eine Stütze, dafs die Gallussäure durch trockene Destillation zerstofsener Galläpfel direct erhalten werden konnte. Pelouze zeigte aber später, dafs die auf diesem Wege erhaltene Säure keine Gallussäure, sondern eine neue Säure von ganz andern Eigenschaften war, die er mit dem Namen »Pyrogallussäure« belegte, und dafs in den Galläpfeln wenig andere Gallussäure enthalten sey, als die, welche sich auf Kosten der Gerbsäure während des Trocknens der Galläpfel bilde. Auf die Ansicht, dafs die Gallussäure in den Galläpfeln gebildet vorhanden sey, gründen sich viele Vorschriften zur Gewinnung derselben, z. B. die von Richter und Davy, die immer ungleiche Resultate lieferten, je nachdem dabei günstige oder ungünstige Umstände mitwirkten, durch deren Einflufs der Uebergang der in den Galläpfeln enthaltenen Gerbsäure in Gallussäure in höherem oder geringerem Grade bewirkt wurde. Daher man auch jetzt noch die Methode von Scheele, die im Ganzen sehr wenig Abänderungen erlitten, als die vortheilhafteste beibehält und anerkennt. Sie gründet sich darauf, dafs die in den Galläpfeln vorhandene Gerbsäure durch den Einflufs der Luft, unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure, in Gallussäure übergeführt wird, und Pelouze fand in dieser Beziehung, dafs, wenn man eine verdünnte Gerbsäurelösung in mit Sauerstoffgas gefüllten graduirten Röhren längere Zeit stellen läfst, dasselbe langsam absorbirt wird und an seine Stelle ein glei-

ches Volumen Kohlensäure tritt, wobei man nach Verlauf einiger Wochen die ganze Flüssigkeit mit zahlreichen und ungefärbten, krystallinischen Nadeln von Gallussäure angefüllt sieht; — dafs hingegen eine Gerbsäurelösung bei Abschlufs der Luft jahrelang aufbewahrt werden könne, ohne dafs die Lösung die geringste Veränderung erfährt. Robiquet aber hat nichts desto weniger durch Versuche dargethan, dafs die Gallussäure, sie mag in den Galläpfeln präexistiren oder nicht, sich in grofsen Mengen daraus abscheidet, unabhängig von jeder Berührung mit der Luft oder mit Sauerstoff, ohne Bildung von Gasen; ferner, dafs eine Lösung von reiner Gerbsäure, unter gewissen Bedingungen, binnen acht Monaten eine Quantität Gallussäure lieferte, welche der in der Lösung enthalten Gerbsäure entspricht, während bei einem Galläpfelauszug schon ein Monat zur vollendeten Einwirkung hinreichend war, woraus er für den ertseren Fall folgert, dafs, wenn sich aller Gerbstoff in Gallussäure umwandelte, der Verlust 10 pC. nicht überschreiten dürfe, da der Gerbstoff bei seinem Uebergang in Gallussäure nur 2 At. Kohlensäure verliert. Braconnot fand das Verhältnifs der aus 100 Theilen dem Schimmeln unterworfener Galläpfel gelieferten Gallussäure auf 20 pC. oder mehr, während Pelouze den in den Galläpfeln enthaltenen reinen Gerbstoff auf 40 pC. erhebt. Indessen schliefst Robiquet, dafs bei der Umwandlung des Gerbstoffs in Gallussäure ein Verlust von 50 pC. Statt fände, während er der Theorie nach nicht 10 pC. überschreiten dürfte; dafs ferner bei dem Unterschiede der zur Umbildung reinen Gerbstoffs nöthigen Zeit, — gegenüber derjenigen, welche die ganzen Galläpfel bedürfen, um die Einwirkung zu vollenden, in den Galläpfeln andere Stoffe vorhanden seyn müfsten, welche diese Umsetzung erleichtern und gleichsam als Ferment dienen und glaubt, dafs die Art von Gummi oder vielmehr von Schleim, welchen man durch Wasser aus den mit Aether von der Gerbsäure befreiten Galläpfeln ausziehen kann, diese Function übernimmt, was durch die

Versuche von Pelouze, welche dahin lauten, dafs dieser Rückstand, der durch Schimmeln keine Spur von Gallussäure mehr liefert, mit erstaunlicher Schnelligkeit schimmelt, wenn man ihn, mit einem gehörigen Verhältnifs Wasser befeuchtet, der Luft aussetzt, unterstützt zu werden scheint, wofür auch noch die von Robiquet erwiesene Thatsache spricht, dafs, wenn man Galläpfel zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser behandelt und jeden der Auszüge in vollkommen damit angefüllten Flaschen für sich aufbewahrt, in derjenigen keine Veränderung vorgeht, welche den meisten Gerbstoff enthält, dafs aber die nachfolgenden, weniger concentrirten Auszüge je nach ihrer Verdünnung geringere oder gröfsere Quantitäten Gallussäure bei vollkommenem Luftabschlusse liefern, so dafs also der erste Auszug, als der an Gerbsäure reichste, keine, der zweite nach einigen Monaten einen schwachen Niederschlag, der dritte eine dicke Anhäufung von krystallisirter Gallussäure und der vierte endlich einen kaum bemerkbaren Absatz von pulveriger Gallussäure liefert, welche Differenzen nach ihm von dem Verhätnisse des angewandten Wassers herrühren; ferner, dafs beim ersten kalten Ausziehen der Galläpfel mit wenig Wasser, wie schon oben angeführt, sich nur reiner Gerbstoff und keiner der anderen Bestandtheile der Galläpfel auflöst, welche Auflösung, wenn sie concentrirt und vor Luftzutritt geschützt ist, jahrelang conservirt werden kann, und dafs, wenn die Menge des Wassers ziemlich beträchtlich ist, neben der Gerbsäure auch noch eine gewisse Quantität der anderen in den Galläpfeln enthaltenen löslichen Stoffe mit aufgenommen werde, durch deren Anwesenheit die Bildung der Gallussäure bedingt wird. Auch Larocque bestätigt die Vermuthung von Robiquet, dafs die Galläpfel ein die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure bewirkendes Princip oder Ferment enthalten, und stellt diese Ansicht dadurch aufser Zweifel, dafs alle antiseptischen Materien, wie Alkohol, Quecksilberoxyd, Kreosot, Holzessig und Sublimat diese Verwandlung hindern oder

ihr eine Gränze setzen; ferner, dafs man mit Galläpfeln für sich oder vorher durch Behandeln mit Aether von Gerbsäure befreit, Zuckerlösung in Gährung setzen kann, bei der sich, wie gewöhnlich, Alkohol und Kohlensäure bilden.

Die Gallussäure kommt als solche fertig gebildet in den Pflanzen nur selten vor. Nach Avequin enthalten die Mangokörner wenig Gerbsäure, dagegen viel Gallussäure; er giebt an, aus einem Pfund derselben 2 Unzen und 2 Drachmen Gallussäure, durch blofse Maceration in Wasser und unmittelbares Verdampfen zur gehörigen Consistenz erhalten zu haben. Stenhouse *) hat die Gallussäure in dem Sumach, in Quercus Aegylops, in den Samenkapseln von Caesalpinia Coriaria, mit der gröfsten Gewifsheit nachgewiesen, so dafs es keinem Zweifel unterliegt, dafs diese Säure, namentlich in dem Sumach, in bedeutender Menge fertig gebildet enthalten ist, dagegen es ihm nicht gelang, dieselbe in der Eichenrinde, dem Kino und der Catechu nachzuweisen.

Die Darstellung der Gallussäure gründet sich also entweder bei Pflanzen, die sie neben Gerbsäure enthalten, auf die Abscheidung der letzteren und directe Gewinnung der Gallussäure, oder bei solchen, die nur reine Gerbsäure und wenig oder gar keine Gallussäure enthalten, auf die Einwirkung von Agentien, mittelst deren eine Quantität Gerbsäure durch Abscheidung von Kohlensäure in Gallussäure übergeführt wird.

Im ersteren Fall werden nach Stenhouse die auf Gallussäure zu untersuchenden Pflanzentheile wiederholt mit Wasser gekocht und filtrirt, der in der Flüssigkeit vorhandene Gerbstoff durch die Auflösung von Leim gefällt, die klare, zur Extractconsistenz verdampfte Flüssigkeit mit heifsem Alkohol behandelt, der gröfste Theil des Alkohols abdestillirt, und falls nach mehreren Tagen keine Krystalle von Gallussäure bemerk-

*) Diese Annal. Bd. XLV S. 1.

bar sind, die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockene abgedampft und der Rückstand in einem verschliefsbaren Gefäfse mit Aether behandelt, nach dessen freiwilligem Verdunsten sich mehr oder weniger gefärbte Krystalle von Gallussäure, wenn sie vorhanden, abscheiden, die dann durch Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren farblos werden.

In letzterer Beziehung wendet man zur Darstellung der Gallussäure am zweckmäfsigsten die Galläpfel an, welche die Gerbsäure in reichlichster Menge enthalten. Man kann entweder die Galläpfel unmittelbar verwenden, worauf sich das von Scheele angegebene und von Braconnot verbesserte Verfahren gründet, oder man scheidet aus ihnen die reine Gerbsäure ab und führt diese durch Einwirkung gewisser chemischer Agentien in Gallussäure über. Hier gründen sich nachfolgende Methoden:

Eine Auflösung von reiner Gerbsäure wird mit Schwefelsäure kalt gefällt, der erhaltene Brei mit etwas verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, feucht ausgeprefst und in diesem Zustande in verdünnte, kochende Schwefelsäure (1 Thl. auf 2 Thl. Wasser) getragen, so lange er sich darin noch auflöst. Nachdem die Auflösung einige Minuten gekocht hat, läfst man sie ruhig erkalten, reinigt die erhaltene Gallussäure durch mehrmaliges Umkrystallisiren, fällt die Auflösung durch essigsaures Bleioxyd und zerlegt den gewaschenen Niederschlag, den man in siedendem Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoffsäure, wobei das gebildete Schwefelblei zugleich als Entfärbungsmittel wirkt. (Liebig.)

Eine andere Methode zur Umbildung der Gerbsäure in Gallussäure ist ebenfalls von Liebig angegeben worden. Sie gründet sich darauf, dafs unter dem Einflusse einer concentrirten Kalilauge auf Gerbsäure in der Siedhitze unter Aufnahme von Sauerstoff so viel Wasser und Kohlensäure gebildet wird, dafs sie sich in Gallussäure umändert, welche sich beim Uebersättigen der Flüssigkeit mit Essigsäure nach dem Erkalten derselben in kaum gefärbtem Zustande in Form eines Krystallbreies abscheidet.

Luck beschäftigte sich, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig, in dem hiesigen Laboratorium nochmals ausschliefslich mit diesem Gegenstande, um die Bedingnisse dieser Umwandlung festzustellen, durch welche dieselbe zu einem sicheren Verfahren geworden ist.

Am besten wird nach ihm in eine, ein Drittel trockenes Aetzkali enthaltende, kochende Lauge, ein Theil Gerbsäure in kleinen Portionen nach und nach eingetragen, die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit nach einigem Erkalten bis zur stark sauren Reaction mit Essigsäure übersättigt, wobei sie bald völlig erstarrt; hierauf die Masse stark ausgeprefst, mit Thierkohle kochend behandelt und zur Zersetzung des adhärirenden sauren gallussauren Kalis unter Zusatz von etwas Salzsäure in möglichst wenig Wasser aufgelöst und umkrystallisirt, bis auf dem Platinblech kein Rückstand hinterbleibt und alle Salzsäure entfernt ist. Durch zweimaliges Umkrystallisiren wird dieselbe von jedweder Verunreinigung frei erhalten. Die Essigsäure verdient hierzu defshalb den Vorzug vor den stärkeren Säuren, namentlich der Schwefelsäure, weil diese zersetzend einwirken und bei Anwendung letzterer das verunreinigende, schwefelsaure Kali nur mit Verlust durch Alkohol entfernt werden kann. Luck erhielt auf diese Weise zwischen 56 — 60 pC. der angewandten Gerbsäure in reinen Krystallen, welche ihrem äufseren Verhalten nach alle Eigenschaften der Gallussäure theilten und der Analyse unterworfen, dieselbe procentische Zusammensetzung, als irgend eine auf andere Weise dargestellte Gallussäure gaben:

0,230 Grm. Substanz gaben, nach dem Trocknen bei 100° C, beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,415 Kohlensäure und 0,078 Wasser. Diefs giebt in 100 Theilen :

	gefunden		proc. Zusammensetz. der Gallussäure
C	49,88	—	49,88
H	3,76	—	3,49
O	46,36	—	46,62
	100,00		100,00.

Die nach dieser Methode erhaltene Ausbeute beträgt circa auf's Pfund guter Galläpfel $2^1/_2$ Unzen oder 15 pC. Auch aus dem zur Extractdicke eingedampften wässerigen Auszug der Galläpfel erhielt Luck dasselbe Resultat. Selbst unter Anwendung gröblich zerstofsener, vorher von feinem Pulver befreiter Galläpfel wurden annähernde Resultate erhalten, wenn 6 Theile Galläpfel in gepulvertem Zustande in 16 Theile Wasser, welches 3 Theile Aetzkali enthält, kochend eingetragen werden. Der früher angegebene Zusatz von Salzsäure findet darin seine Rechtfertigung, weil nach meinen wiederholten Versuchen sich, bei Befolgung dieses Verfahrens, neben der reinen Säure auch zugleich in reinem Zustande daraus darstellbares, gallussaures Kali von stets gleicher Zusammensetzung gebildet wird, auf das ich bei dem Kalisalze selbst zurückkommen werde.

Braconnot endlich giebt für die Methode von Scheele zur Darstellung der Gallussäure folgendes Verfahren an: Man befeuchtet Galläpfelpulver mit Wasser und läfst die Masse einen Monat bei einer Temperatur zwischen + 20° und 25° C. stehen, indem man sie so oft von neuem befeuchtet, als sie auszutrocknen anfängt. Sie quillt auf und bedeckt sich mit Schimmel. Man prefst sie alsdann aus, kocht den Rückstand mit Wasser, filtrirt und prefst wieder aus. Beim Erkalten dieser Lösung setzt sich die Gallussäure in graugelben Krystallen ab. Diese kocht man mit 8 Theilen Wasser und $^1/_6$ Thierkohle, worauf man nach dem Erkalten der Flüssigkeit farblose Krystalle erhält.

Ich habe zur Gewinnung der Gallussäure, welche zur Darstellung der später zu beschreibenden gallussauren Salze diente, zum Theil das Verfahren von Braconnot befolgt.

In ersterer Beziehung wurde statt der reinen Gerbsäure der wässerige, zur starken Extractconsistenz eingedampfte Auszug aus Galläpfeln benützt.

Zu dem Ende wurden 10 Pfund beste, von feinem Pulver befreite, gröblich zerstofsene Galläpfel kalt ausgezogen, nachher

dreimal ausgekocht, ausgeprefst und sämmtliche Colaturen zur dicken Extractform eingedampft. In eine beliebige Menge siedender Aetznatronlauge von 1,40 spec. Gewicht, wurde von diesem Extract in kleinen Portionen bis zum Aufhören der schäumenden Reaction eingetragen, nach einigem Erkalten mit Salzsäure schwach übersättigt, wobei das Ganze zu einer dicken krystallinischen, braungefärbten Masse von Gallussäure erstarrte. Diese Operation wurde bis zur gänzlichen Consumtion des erhaltenen Extractes wiederholt, der erhaltene krystallinische Brei zuvörderst öfter mit kaltem Wasser ausgewaschen, ohne grofsen Verlust, gröfstentheils von Kochsalz befreit, hierauf in kochendem Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt und heifs filtrirt. Die erhaltene Säure war selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren noch immer stark braun gefärbt. Versuche im Kleinen ergaben, dafs selbst Blutkohle nicht vermochte, sie zu entfärben, dafs hingegen beim Behandeln mit gewöhnlichem Weingeist sich der gröfste Theil darin auflöste, und ein stark braungefärbter Rückstand hinterblieb; die weingeistige Lösung zur Verdunstung gebracht, lieferte noch kaum gefärbte Krystalle, die von neuem in Wasser gelöst und zur Krystallisation befördert, nach dem Erkalten vollkommen weifs, seidenartig glänzend, in langen feinen Nadeln erhalten wurden. Nachdem auf diesem Wege im Kleinen die Befreiung der Gallussäure von jeder fremdartigen Materie gelungen war, wurde dasselbe Verfahren mit der ganzen Quantität im Beindorf'schen Apparat durchgeführt und so zwölf Unzen Säure in reinstem Zustande erhalten.

Die so sehr schwierige Entfernung des durch die Einwirkung des Kalis oder Natrons erzeugten Farbstoffs von der Säure, macht diese Methode kostspielig und weniger vortheilhaft als jene, nach welcher man zuerst aus den Galläpfeln die Gerbsäure darstellt und durch Behandeln dieser mit Kali die Gallussäure erhält, welche Methode noch aufserdem den grofsen Vortheil einer schnellen und sicheren Bereitung gewährt.

Eine andere Portion Gallussäure wurde nach dem von Braconnot verbesserten Verfahren Scheele's dargestellt. 10 Pfd. gröblich zerstofsener Galläpfel wurden mit Wasser befeuchtet und die Masse in offenem Gefäfse sechs Wochen lang an einem warmen Orte einer Temperatur von 20 — 28° C ausgesetzt und weiter verfahren, wie oben beschrieben. Ich erhielt ein weifses, schwach gelblich gefärbtes Pulver, was sich in Wasser zu einer trüben, etwas milchigen Flüssigkeit löste, die filtrirt, nicht vollkommen klar, und ohne etwas auf dem Filter zu hinterlassen, durchlief. Beim Erkalten schieden sich aus ihr keine Krystalle der so leicht krystallisirbaren Gallussäure ab, obschon sie eine stark saure Reaction und den der Gallussäure eigenthümlichen, säuerlichen, schwach zusammenziehenden, hintennach süfslichen Geschmack besafs. Eine kleine Quantität des erhaltenen Pulvers mit Weingeist behandelt, löste sich bis auf einen geringen Rückstand in der Wärme auf, und es schieden sich nach dem Erkalten vollkommen reine Krystalle von Gallussäure, mit allen charakteristischen Eigenschaften ab, die von neuem in Wasser gelöst, nun mit Leichtigkeit aus dieser Lösung krystallisirte. Nach gleichem Behandeln der ganzen Menge dieses als Product der Gährung erhaltenen weifsen Pulvers erhielt ich 1¼ Pfund reine Gallussäure aus der angegebenen Quantität der verwendeten Galläpfel. Der nach dem Ausziehen mit Weingeist hinterbliebene Rückstand wurde, um seine Eigenschaften näher zu erforschen, getrocknet, zerrieben, und um alle Gallussäure daraus zu entfernen so oft mit siedendem Wasser behandelt, bis eine kleine Flüssigkeitsprobe keine Reaction auf Gallussäure mehr zu erkennen gab; er liefs sich nun, nachdem durch Behandlung mit Weingeist alle Gallussäure entfernt war, durch Filtration leicht und vollkommen trennen, und hatte die Eigenschaft gänzlich verloren, in dem zu seiner Auflösung angewandtem Wasser in so fein suspendirtem Zustande zu verharren, dafs er, wie vorher bei *Gegenwart der Gallussäure*, durch die Poren

des Filters, bei der Behandlung mit Wasser, hindurchging. Getrocknet und zerrieben, stellt er ein graues, schweres Pulver dar. Um diese Materie in reinem Zustande darzustellen, wurde dieser Rückstand mit Kalilauge behandelt; bei Anwendung von concentrirter Kalilauge, unter Mitwirkung von Wärme, löste sich der gröfste Theil desselben auf; die Auflösung mit Säure übersättigt, liefs ihn fast ebenso gefärbt, als vorher, fallen; war dagegen die Kalilauge verdünnt, und wirkte dieselbe ohne Anwendung von Wärme ein, so fiel beim Uebersättigen mit Säure ein vollkommen weifses, schweres Pulver nieder. Es wurde nun sämmtlicher Rückstand mit verdünnter Kalilauge zwölf Stunden in Berührung gelassen; als ich nach Verlauf dieser Zeit versuchte, die Flüssigkeit mit einer Säure zu fällen, entstand kein Niederschlag mehr; die Lösung hingegen gab mit Eisenchlorid eine deutlich starke Reaction auf Gallussäure zu erkennen. Ich mufste also auf die Analyse desselben verzichten. Nach allen gesammelten Erfahrungen entsteht nach dieser Methode zur Darstellung der Gallussäure gleichzeitig Ellagsäure, welche nach Braconnot und Cheuvreul in gröfserer oder geringerer Menge gebildet wird, je nachdem man die Galläpfel mit mehr oder weniger Wasser angerührt hat, und es ist daher anzunehmen, dafs auch diese Materie Ellagsäure gewesen, was wenigstens aus dem chemischen Verhalten, — ihrer Löslichkeit in Alkalien, — aus diesen alkalischen Lösungen durch schwache Säuren wieder gefällt zu werden, geschlossen werden kann, eben so aus ihrer Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether hervorgeht.

Ich führte diese Thatsache nur an, weil diese Materie, wie aus vorhergehenden Versuchen hervorgeht, in der wässerigen Lösung der Gallussäure in feinzertheiltem Zustande suspendirt, hindernd auf die Krystallisation der Gallussäure einwirkte, ferner, weil, wenn sie längere Zeit in Contact mit Kalilauge gelassen, sie die Eigenschaft, durch Säuren aus dieser alkalischen

Lösung wieder gefällt zu werden, verliert, und, da die alkalische Lösung jetzt durch Eisenchlorid schwarz gefällt wird, bei der Voraussetzung, dafs diese Materie Ellagsäure gewesen, diefs Verhalten eine Bestätigung der Vermuthung von Pelouze seyn kann, dafs die Ellagsäure durch Einflufs der Alkalien wieder in Gallussäure zurückgeführt werden könne. Das Verhalten dieser Substanz, in fein zertheiltem Zustande in concentrirten Lösungen von Gallussäure suspendirt zu bleiben und selbst durch Filtration nicht getrennt werden zu können, ist vielleicht Ursache, dafs es nicht immer gelingt, nach dem Scheele'schen Verfahren reine Gallussäure zu erhalten. In diesem Falle hat man das durch Gährung der Galläpfel erhaltene Product nur mit Weingeist zu behandeln und auf obige Weise zu verfahren. Ob von anderen Chemikern ein ähnliches Verhalten wahrgenommen worden, ist mir unbekannt. Das in Rede stehende Verfahren von Scheele verdient in so fern den Vorzug vor den andern angeführten, als man hierbei weniger Mühe, geringere Kosten und zugleich eine gröfsere Ausbeute hat, dagegen mehr Zeit verwendet wird.

Die krystallisirte Gallussäure verliert bei 120° C 9,25 pC. Wasser; die wasserfreie Säure wird bei 210° C zersezt und in eine andere Säure, die Pyrogallussäure, verwandelt; bei einer Temperatur, welche nicht 210° erreicht, schmilzt sie nach Braconnot und wird bräunlich; beim Erkalten erstarrt sie wieder zu einer krystallinischen Masse, welche gröfstentheils unveränderte Gallussäure ist; die sich hierbei gleichzeitig bildende braune Substanz hat nach der Auflösung die Eigenschaft, Leimlösung zu fällen, in welcher Beziehung sie sich der Gerbsäure nähert.

Die Gallussäure ist zuerst von Pelouze und hierauf von Liebig, und von beiden mit gleichem Resultate analysirt worden. Die bei 120° getrocknete Säure besteht aus 49,89 Kohlenstoff, 3,49 Wasserstoff und 46,62 Sauerstoff. Ihre Formel ist:

$$C_7\ H_3\ O_5 = \overline{G},$$

welche sich auch durch die Analyse des neutralen Bleisalzes

bestätigt. In krystallisirtem Zustande enthält sie 1 At. Wasser und wird durch die Formel :

$$C_7\ H_3\ O_5 + aq. = \overline{G} + aq.$$

ausgedrückt. Da in dem basischen, bei 100° getrockneten Bleisalze sich 2 At. Wasser vertreten finden durch 2 At. Bleioxyd, so kann man die krystallisirte Säure zusammengesetzt betrachten nach der Formel :

$$C_7\ HO_3 + 3\ aq. = \overline{G} + 3\ aq.$$

die bei 100° C getrocknete nach der Formel :

$$C_7\ HO_3 + 2\ aq. = \overline{G} + 2\ aq.;$$

die Säure in dem sauren Bleisalze nach der Formel :

$$C_7\ HO_3 + aq. = \overline{G} + aq.,$$

die Säure in dem neutralen Bleisalze nach der Formel :

$$C_7\ HO_3 = \overline{G}.$$

Ich gehe nun zur Beschreibung der von mir einer näheren Untersuchung unterworfenen gallussaurem Salze über.

Gallussäure und Kali.

$$3\,(C_7\ H_3\ O_5) + KO.$$

Setzt wan zu einer wässerigen Lösung von Gallussäure eine verdünnte Lösung von Aetzkali, so kann man bei vorsichtigem Eintragen derselben bis zu einem gewissen Punkte zusetzen, und so dem Neutralisationspunkte der Gallussäure ziemlich nahe kommen, ohne dafs eine augenblickliche Veränderung derselben erfolgt; erst durch Einflufs der Luft auf das gebildete Kalisalz färbt sich die Flüssigkeit allmälig dunkler, grünlich, dann röthlich und zuletzt braun. Verfährt man aber umgekehrt und versucht Gallussäurelösung mit verdünnter Kalilauge in der Art zu neutralisiren, dafs Gallussäure zu überschüssigem Kali gesetzt wird, so tritt sogleich eine Zersetzung derselben ein; die Flüssigkeit färbt sich je nach der Concentration der Kalilauge heller oder dunkler roth, welche Färbung sich nach einigem Stehen bei Luftzutritt in immer höherm Grade vermehrt. Schliefst man sogleich

die Luft ab und verhindert den Zutritt des Sauerstoffs, so erfolgt keine weitere Zersetzung. Versetzt man diese rothgefärbte Flüssigkeit, ohne vorher das freie Kali mit Essigsäure zu neutralisiren, mit essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein rothgefärbter Bleiniederschlag.

Aehnlich wie das Aetzkali verhält sich das kohlensaure Kali zu Gallussäure, nur dafs die Einwirkung desselben, wenn es gleich stark vorwaltet, nicht so rasch wie beim Aetzkali erfolgt; erst beim Stehen an der Luft bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine grüne Färbung, welche immer mehr zunimmt und zuletzt in ein schmutziges Braun übergeht.

Dieses Verhalten der wässerigen Lösung von Aetzkali zu einer wässerigen Lösung von Gallussäure, wodurch eine so leichte Umsetzung der Gallussäure in andere Substanzen erfolgt, macht die Darstellung einer Kaliverbindung in reinem Zustande und von immer constanter Zusammensetzung fast unmöglich; sie gelingt nur dann, wenn das sich bildende Kalisalz sogleich bei seinem Entstehen in unlöslichem Zustande abgeschieden wird. Diefs ist der Fall, wenn eine weingeistige Lösung beider Agentien angewendet wird. Die einzig hierbei zu beobachtende Vorsicht ist die, dafs man einen Ueberschufs an Aetzkali auf's sorgfältigste vermeidet, weil sonst gerade so, wie bei wässerigen Lösungen, eine Zersetzung erfolgt. Man verfährt daher zu diesem Zwecke auf folgende Weise.

Eine weingeistige Lösung des Aetzkalis wird tropfenweise zu einer Lösung von Gallussäure in gewöhnlichem Alkohol eingetragen. Es entsteht sogleich ein weifser Niederschlag, der sich anfänglich in dem Wassergehalte des Alkohols wieder auflöst; man fährt fort so lange langsam zuzusetzen, bis auf der Oberfläche der Flüssigkeit grüne Adern sich bilden, die beim Umrühren nicht wieder verschwinden, wobei sich das gallussaure Kali in Form zarter, weifser Flocken abscheidet. Es wird auf einem Filter gesammelt, so oft mit Alkohol gewaschen,

bis alle freie Gallussäure entfernt ist, und in gelinder Wärme getrocknet. So dargestellt ist das gallussaure Kali vollkommen weifs, krystallinisch; zerrieben stellt es ein zartes, lockeres Pulver dar. Bei längerem Liegen an offener Luft überzieht es sich mit einem leisen Anflug von grüner Farbe, der aber durchaus nicht von Einflufs auf seine Constitution ist. Es löst sich in Wasser sehr leicht zu einer schwach braungefärbten Flüssigkeit auf, die, wenn sie concentrirt ist, auf Zusatz von absolutem Alkohol, nach einigem Stehen, das Salz in kleinen Nadeln absetzt, welche eine schwach braune Farbe besitzen. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt stark sauer; mit Salzsäure versetzt und erwärmt, scheidet sich nach dem Erkalten Gallussäure in krystallisirtem Zustande mit allen ihr zukommenden Eigenschaften ab.

Der geringste Ueberschufs an alkoholischer Lösung von Aetzkali bei der Darstellung dieser Verbindung, bewirkt sogleich eine intensiv dunkelgrüne Färbung der Flüssigkeit, welche sich augenblicklich dem bereits in ganz farblosem Zustande abgeschiedenem Kalisalze mittheilt, das alsdann nach einiger Zeit eine harzähnliche, schmierige Beschaffenheit annimmt. Das gallussaure Kali verliert bei 100° C nichts mehr an seinem Gewichte; es enthält daher kein Krystallwasser.

I. 0,437 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben durch Glühen 0,097 kohlensaures Kali; diese entsprechen 0,066 Kaliumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 3905,9.

II. 0,418 Grm. derselben Substanz gaben durch Glühen 0,095 kohlensaures Kali, entsprechend 0,064 Kaliumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 3852,9.

III. 0,731 Grm gaben durch Glühen 0,166 kohlensaures Kali, entsprechend 0,116 Kaliumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 3816,2.

I. 0,753 Grm. gaben, beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd, 1,153 Kohlensäure und 0,227 Wasser; diese entsprechen 0,318 Kohlenstoff und 0,025 Wasserstoff.

II. 0,957 Grm. derselben Substanz gaben 1,462 Kohlensäure und 0,282 Wasser; diese entsprechen 0,404 Kohlenstoff und 0,031 Wasserstoff.

III. 0,762 Grm. gaben ferner, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt,

1,157 Kohlensäure und 0,218 Wasser; diese entsprechen 0,3199 Kohlenstoff und 0,024 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

		berechnet		gefunden I.	II.	III.
C	21	= 1605,177	— 42,159	— 42,231	— 42,215	— 41,981
H	9	= 112,311	— 2,949	— 3,320	— 3,239	— 3,149
O	15	= 1500,000	— 39,434	— 39,347	— 39,235	— 39,412
KO	1	= 589,920	— 15,458	— 15,102	— 15,311	— 15,458
		3807,408	— 100,000	— 100,000	— 100,000	— 100,000

woraus obige Formel hervorgeht.

Um jeden Zweifel zu beseitigen, dafs die in diesem Salze an das Kali gebundene Materie wirklich Gallussäure sey und letztere bei der Darstellung dieser Verbindung keine Veränderung erlitten habe, wurde eine Lösung des Kalisalzes zu einem Ueberschusse von siedendem essigsaurem Bleioxyd gesetzt, um aus dem Bleisalze das Atomgewicht der Säure zu bestimmen und zu sehen, ob es mit dem gallussauren Bleioxyd dieselbe Zusammensetzung theilt; es schlug sich sogleich ein gelbes, kaum krystallinisches Pulver nieder, mit allen physischen Eigenschaften des gallussauren Bleioxydes.

Es wurde bei 100° C getrocknet und analysirt :

1,805 Grm. gaben, durch Behandeln mit Alkohol und Schwefelsäure, 1,876 schwefelsaures Bleioxyd; diese entsprechen 1,380 Bleioxyd; Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1823,9.

1,657 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,882 Kohlensäure und 0,081 Wasser; diese entsprechen 0,243 Kohlenstoff und 0,081 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Formel :

		berechnet		gefunden
C	7	= 535,059	— 14,713	— 14,698
H	1	= 12,479	— 0,343	— 0,543
O	3	= 300,000	— 8,250	— 8,215
PbO	2	= 2789,000	— 76,694	— 76,454
		3636,538	— 100,000	— 100,000.

Da diese Formel, so wie die procentische Zusammensetzung

dieses Bleisalzes, auf's genaueste mit der Formel und der procentischen Zusammensetzung des basischen gallussauren Bleioxyds zusammenfällt; so bleibt kein Zweifel, dafs die in diesem Salze an das Kali gebundene Säure reine, unveränderte Gallussäure ist.

Dafs ferner das Verhältnifs der Gallussäure zum Kali (3 At. $\overline{G}$ auf 1 At. Kali)* kein zufälliges sey, beweist die Art seiner Darstellung aus alkoholischen Lösungen und Waschen mit Alkohol, welcher alle nicht an das Kali chemisch gebundene Gallussäure der Verbindung entzogen haben würde.

Dieselbe Verbindung der Gallussäure mit Kali erhält man bei der Umwandlung der *Gerbsäure* durch Einwirkung von siedendem Aetzkali.

Erhitzt man Aetzkalilauge von 1,30 spec. Gew. zum Sieden und trägt in die siedende Lauge Gerbsäure so lange in kleinen Portionen ein, als man noch ein heftiges Aufschäumen der Flüssigkeit bemerkt, und sättigt nach einigem Stehen alsdann mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction; so scheidet sich nach dem völligen Erkalten der Flüssigkeit gallussaures Kali und eine beträchtliche Menge freie Gallussäure aus, beide in krystallisirtem Zustande. Die erhaltenen Krystalle werden durch Waschen mit wenig Wasser von der Mutterlauge befreit und alsdann wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt, wodurch alle an Kali nicht chemisch gebundene Gallussäure gelöst wird, das gallussaure Kali aber, als in Alkohol unlöslich, in Form von kleinen, braungefärbten Nadeln zurückbleibt, das entweder durch öftere Umkrystallisation oder durch Behandeln mit Blutkohle nach dem Verdunsten unter eine Glocke mit Schwefelsäure, noch kaum schwach bräunlich gefärbt, in fast vollkommen reinem Zustande erhalten werden kann.

Die so erhaltene Verbindung krystallisirt weit leichter aus einer wässerigen Lösung, als die nach der vorher angegebenen Methode dargestellte. Sie hat übrigens ganz dieselbe Zusam-

mensetzung, wie aus nachfolgender Analyse hervorgeht. In Wasser gelöst und mit Salzsäure erwärmt, scheiden sich nach dem Erkalten in reichlicher Menge Krystalle von unveränderter Gallussäure ab.

1,087 Grm. der bei 100° C getrockneten Verbindung gaben durch Glühen 0,248 kohlensaures Kali; diese entsprechen 0,168 Kaliumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 3816,9.

0,532 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,821 Kohlensäure und 0,167 Wasser; diese entsprechen 0,22701 Kohlenstoff und 0,018 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Formel :

$$3\ (C_7\ H_3\ O_5) + KO.$$

		berechnet			gefunden
21	Aeq. Kohlenstoff	1605,177	— 42,159	—	42,671
9	„ Wasserstoff	112,311	— 2,949	—	3,283
15	„ Sauerstoff	1500,000	— 39,434	—	38,591
1	„ Kali	589,920	— 15,458	—	15,455
		3807,408	— 100,000	—	100,000.

Auch diese krystallisirte Verbindung verliert bei 100° C nichts an ihrem Gewichte.

Gallussäure und Natron.

$$2\ (C_7\ H_3\ O_5) + NaO - 1\ HO + 6\ aq.$$

$$\text{Oder}: \left.\begin{matrix} C_7\ H_3\ O_5 \\ C_7\ H_2\ O_4 \end{matrix}\right\} + NaO + 6\ aq.$$

$$C_{14}\,H_5\,O_9 + NaO + 6\ aq.$$

$$C_7\ H\ O_3 + 2\ HO$$

$$\text{Oder}: C_7\ H\ O_3 + \left\{\begin{matrix} 1\ HO \\ 1\ NaO \end{matrix}\right. + 6\ aq.$$

$$C_{14}\,H_5\,O_9 + NaO + 6\ aq.$$

Wässerige Lösungen von Gallussäure und Aetznatron verhalten sich ganz so, wie wässerige Lösungen von Gallussäure und Aetzkali. Versetzt man die Lösung der Gallussäure bis nahe zu ihrer Sättigung mit Aetznatron, so erleidet die Flüssigkeit durch Luftzutritt dieselben Veränderungen, wie bei der Anwendung

von Aetzkali, die bei einem Ueberschufs desselben ebenfalls rasch und augenblicklich erfolgen; eben so verhält sich kohlenlensaures Natron. Die Darstellung dieser Verbindung in reinem Zustande geschieht am zweckmäfsigsten auf dieselbe Weise, wie beim Kalisalze. Die Vorsichtsmafsregeln bleiben dieselben. Die alkoholische Lösung des Aetznatrons wird tropfenweise in die der Gallussäure eingetragen, wobei ein Ueberschufs des ersteren aufs sorgfältigste vermieden werden mufs; der anfangs entstehende Niederschlag löst sich zuerst wieder auf, wird aber bei fernerem Zusatz von Natron bleibend. Nach dem Auswaschen mit Alkohol zur Entfernung aller überschüssigen Gallussäure, stellt die so erhaltene Verbindung ein weifses, körniges, krystallinisches Pulver dar, das sich mit grofser Leichtigkeit in Wasser zu einer schwach braungefärbten Flüssigkeit auflöst, welche durch Stehen an der Luft eine grünliche Farbe annimmt. Verschafft man sich eine sehr concentrirte Auflösung dieses Salzes in möglichst wenig Wasser, unter Anwendung von Wärme so erhält man dasselbe nach dem Erkalten sehr leicht in kleinen nadelförmigen Blättchen krystallisirt, ist dagegen die Lösung zu verdünnt, so wird die Bildung der Krystalle durch Zusatz einer geringen Quantität Alkohols beschleunigt. Waren die zur Darstellung des Salzes verwendeten Substanzen vollkommen rein, so besitzen sie eine goldgelbe, dem Doppelt-Schwefelzinn ähnliche Farbe und Glanz; die Gegenwart der geringsten Spur von Eisen ertheilt ihnen eine grünliche Färbung. Sie werden, nachdem sie von der Mutterlauge befreit sind, noch einige Mal mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet. Zerrieben stellen sie ein vollkommen weifses, an der Luft unveränderliches Pulver dar. Sie enthalten 6 Atome Krystallwasser, die bei 100° C austreten.

1. 0,837 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben durch Glühen 0,232 kohlensaures Natron; diese entsprechen 0,135 Natriumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 2423,6.

II. 0,937 Grm. derselben Substanz gaben 0,259 kohlensaures Natron; diese entsprechen 0,151 Natriumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 2425,6.

I. 0,786 Grm. gaben, beim Verbrennen mit Kupferoxyd und Antimonoxyd, 1,242 Kohlensäure und 0,205 Wasser; diese entsprechen 0,343 Kohlenstoff und 0,022 Wasserstoff.

II. 0,487 Grm. derselben Substanz gaben, beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd, 0,776 Kohlensäure und 0,132 Wasser, entsprechend 0,2145 Kohlenstoff und 0,0146 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
14 Aeq.	Kohlenstoff	1070,110	44,158	43,638	44,045
5 „	Wasserstoff	62,395	2,574	2,799	2,997
9 „	Sauerstoff	900,000	37,138	37,472	36,843
1 „	Natron	390,900	16,130	16,091	16,115
		2423,405	100,000	100,000	100,000

2,760 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° C 0,608 Wasser. Diefs giebt 22,029 pC., entsprechend 6 Atomen.

Gallussäure und Ammoniak.

$$2\,(C_7\ H_3\ O_5) + Ad H_4\ O + H O.$$

$$\text{Oder} : C_7\ \ H\ \ O_3 + \left\{ \begin{matrix} AdH_4\ O \\ 2\ H O \end{matrix} \right. + H O.$$

$$C_7\ \ H\ \ O_3 + 2\ H O.$$

$$\overline{C_{14}\ H_{11}\ O_{12} + N.}$$

Eine wässerige Lösung von Gallussäure erleidet auf Zusatz von Aetzammoniakflüssigkeit, wenn erstere vorwaltend bleibt, sogleich keine Veränderung und nur erst nach längerem Stehen färbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines braunen Pulvers dunkelbraun. Wird ein Ueberschufs von Ammoniak zugesetzt, so wird sie allmälig roth und zuletzt braun; kohlensaures Ammoniak kann hingegen in bedeutendem Ueberschufs zugesetzt werden, ohne dafs eine augenblickliche Zersetzung oder Färbung der Flüssigkeit eintritt, die jedoch durch Stehen an der Luft, ohne dafs sich aus ihr etwas abscheidet, erfolgt, wobei sie isch zuerst hell, dann intensiv grün und zuletzt braun färbt.

Die Darstellung gallussauren Ammoniaks, das weder durch den Einflufs der Luft, noch durch einen Ueberschufs an Ammoniak eine Veränderung erleidet, beruht zweckmäfsig auf der augenblicklichen Abscheidung desselben bei seinem Entstehen, ebenso wie bei dem Kali- oder Natronsalze. Sie geschieht am besten auf folgende Weise:

Man leitet in eine concentrirte Lösung von Gallussäure in absolutem Alkohol trocknes Ammoniakgas. Das Salz bildet sich erst, nachdem das Gas längere Zeit durch die Flüssigkeit bis zur annähernden Sättigung derselben gestrichen hat, worauf es sich als leichtes, weifses krystallinisches Pulver reichlich abscheidet. Das Einleiten von Ammoniak kann im Gegensatze zu dem Kali- und Natronsalze, so lange fortgesetzt werden, bis dasselbe stark vorwaltet. Die Anwendung von absolutem Alkohol zur Auflösung der Gallussäure ist aber darum zweckmäfsig, weil bei Gegenwart einer geringen Menge Wassers durch überschüssig eingeleitetes Ammoniak leicht dieselben Veränderungen eintreten können, wie sie in wässrigen Lösungen erfolgen. Um es krystallisirt zu erhalten, ist es nöthig, das aus der alkoholischen Lösung der Gallussäure durch Einleiten von Ammoniak erhaltene Salz durch Waschen mit Alkohol von allem überschüssigem Ammoniak zu befreien, ehe es in Wasser gelöst wird; geschieht diefs zuvor nicht, so bewirkt das freie Ammoniak in der wässrigen Lösung eine Zersetzung, und die Flüssigkeit färbt sich grün. Es ist ferner nöthig, dafs die Lösung möglichst concentrirt sey, weil beim Abdampfen ebenfalls sehr leicht eine Zersetzung erfolgt. Man übergiefst das Salz mit möglichst wenig Wasser, und erhitzt bis zum Sieden, wobei sich nicht die geringste Spur freies Ammoniak entwickelt; beim Erkalten krystallisirt das gallussaure Ammoniak in kleinen, feinen, schwach bräunlich gefärbten, nach und nach die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer dünnen Kruste bedeckenden, aneinanderhängenden Nadeln, an denen sich unter dem Mikroskope eine deutliche

regelmäfsige Bildung von Flächen wahrnehmen läfst, die aber darum nur schwierig zu bestimmen sind, weil sie in einander eingreifen; sie scheinen indefs dem hexagonalen Systeme anzugehören. Die Lösung des gallussauren Ammoniaks reagirt stark sauer, scheidet beim Erwärmen mit Salzsäure nach dem Erkalten Gallussäure mit allen ihren äufsern charakteristischen Eigenschaften ab und efflorescirt bei freiwilligem Verdunsten. Werden die Krystalle mit Kalilauge übergossen, oder mit feuchtem Kalkhydrat zusammengebracht, so entwickeln sie einen starken Geruch nach Ammoniak.

Bei 100° C. verlieren sie nichts an ihrem Gewichte.

I. 0, 720 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 1,081 Kohlensäure und 0,354 Wasser; diese entsprechen 0,298 Kohlenstoff und 0,039 Wasserstoff.

II. 0,682 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 1,023 Kohlensäure und 0,331 Wasser; diese entsprechen 0,2828 Kohlenstoff und 0,036 Wasserstoff.

III. 0,496 Grm. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,740 Kohlensäure und 0,243 Wasser; diese entsprechen 0,20461 Kohlenstoff und 0,027 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von

		berechnet :		gefunden :		
				I.	II.	III.
14 Aeq.	Kohlenstoff	= 1071,132	— 41,402	— 41,388	— 41,466	— 41,252
11 „	Wasserstoff	= 137,258	— 5,310	— 5,416	— 5,278	— 5,443
12 „	Sauerstoff	= 1200,000	— 46,438			
1 „	Stickstoff	= 178,040	— 6,850			
		2584,430	— 100,000			

entsprechend obiger Formel.

Nach Robiquet entsteht ein saures gallussaures Ammoniak von einer andern Zusammensetzung, wenn krystallisirte Gallussäure zur Hälfte mit Ammoniak gesättigt und an der Luft oder bei gelinder Wärme zur Krystallisation gebracht wird; er beschreibt es als ein Salz, welches in kurzen, schwach gelblichen Prismen krystallisirt, in kaltem Wasser schwer, in heifsem sehr löslich ist und bei 100° C. nichts an seinem Gewichte verliert.

Die Resultate der von ihm angestellten Analysen führten zu der Zusammensetzung von :

		berechnet :	gefunden :			
14 Aeq. Kohlenstoff	=	1070,09 —	47,6 —	46,28 —	47,28 —	46,53
8 „ Wasserstoff	=	99,83 —	4,4 —	4,49 —	4,38 —	4,47
9 „ Sauerstoff	=	900,00 —				
1 „ Stickstoff	=	177,04 —		(Robiquet).		
		2246,96. —				

Es enthält demgemäfs drei Atome Wasser weniger, als das vorher beschriebene Salz. Man kann es auch betrachten als bestehend aus einem Atom wasserfreier Gallussäure (wie sie in dem basischen Bleisalze enthalten ist) plus 1 Atom Ammoniumoxyd, plus 1 Atom wasserhaltiger Gallussäure. Es würde alsdann durch folgende Formel repräsentirt :

$$C_7\ H\ O_3 + Ad\ H_4\ O$$
$$C_7\ H\ O_3 + 2\ H\ O$$
$$\overline{C_{14} H_8 O_9 + N.}$$

Gallussäure und Baryt.

$$2\ (C_7\ H_3\ O_5) + BaO + 2\ HO.$$

Vermischt man eine Auflösung von gallussaurem Natron mit einer Lösung von essigsaurem Baryt oder Chlorbarium, so entsteht keine Reaction. Dampft man eine Lösung von essigsaurem Baryt mit freier Gallussäure ein, so scheidet sich beim Erkalten letztere in Krystallen wieder ab, ohne an Baryt gebunden zu seyn. Vermischt man eine Auflösung von Chlorbarium mit Gallussäure, und fügt überschüssiges Ammoniak hinzu, so entsteht ein reichlicher weifser Niederschlag, den man auch erhält, wenn man zu einer Lösung von Gallussäure allmälig Barytwasser setzt, so dafs erstere im Ueberschufs bleibt. Beide Niederschläge werden durch Einflufs der Luft sehr schnell verändert. Zuerst färbt sich die Oberfläche der Flüssigkeit stark blau, welche Färbung sich rasch dem ganzen Niederschlage

überträgt; beim Auswaschen mit Wasser wird er durch seine ganze Masse stark dunkelblau oder gräulich gefärbt, erleidet also eine totale Veränderung.

Die Darstellung eines vollkommen reinen krystallisirbaren Barytsalzes von stets constanter Zusammensetzung geschieht nur auf folgende Weise :

In eine siedende concentrirte Lösung von Gallussäure trägt man so lange frischgefällten kohlensauren Baryt, als noch schwaches Aufbrausen erfolgt. Der gröfste Theil desselben wird zerlegt, und geht in Verbindung mit Gallussäure in die Lösung; ein anderer Theil des gebildeten gallussauren Baryts bleibt mit unzerlegtem kohlensaurem Baryt gemengt zurück; man verdünnt nun die Lösung stark mit Wasser und erhitzt nochmals auf einige Minuten zum Sieden, wodurch der zurückgebliebene, ziemlich schwerlösliche gallussaure Baryt ebenfalls in Lösung übergeht. Nach dem Filtriren ist die Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt; sie wird unter schwachem Sieden eingedampft. Hierbei scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit anfangs kleine feine Nadeln ab, die sich an den Wandungen des Gefäfses ansetzen und sich nach und nach zu einer die Oberfläche bedeckenden dünnen Salzkruste vereinigen, die zu Boden sinkt, an deren Stelle nach einiger Zeit wieder eine andere tritt, was so lange fortgeht, bis die Flüssigkeit fast zur Trockene eingedampft ist. Unterbricht man das Eindampfen, sondert die gebildeten Krystalle sogleich von der Mutterlauge ab, so erfolgt bei völligem Erkalten und Stehen keine weitere Bildung derselben. Sie geschieht also im Verhältnifs zur Verdunstung des Wassers. Beim freiwilligen Verdunsten an der Luft, so wie über Schwefelsäure, findet eine Efflorescenz ohne Abscheidung ausgebildeterer Krystalle Statt. Je mehr das Verdampfen beschleunigt wird, desto reiner und farbloser erhält man die Krystalle.

Diese werden, nachdem man sie von der Mutterlauge be-

freit, einigemal mit Alkohol gewaschen und alsdann rasch getrocknet. Sie besitzen einen leisen Anhauch einer schwach bräunlichen Farbe, die nur ihrer Oberfläche angehört; zerrieben geben sie ein kaum gefärbtes weifses Pulver. Einmal so dargestellt, bedürfen sie zu ihrer Wiederauflösung in Wasser eine weit gröfsere Quantität desselben, als jene war, in der sie sich vor dem Eindampfen gelöst befanden. Mit Wasser und Salzsäure erwärmt, lösen sie sich sogleich auf und es krystallisirt Gallussäure in unverändertem Zustande nach dem Erkalten wieder heraus. Die Krystalle erscheinen dem blofsen Auge als kleine krystallinische Blättchen, die unter dem Mikroskope betrachtet, zusammenhängende Individuen von regelmäfsigen, dem hexagonalen Systeme anzugehören scheinenden Flächen gebildet sind. Sie sind unlöslich in Alkohol.

Beim Trocknen bei 100° C. verlieren sie nichts an ihrem Gewichte, enthalten daher kein Krystallwasser, dagegen zwei Atome Hydratwasser, die bei 100° C. nicht austreten.

I. 0,808 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben durch Glühen 0,301 kohlensauren Baryt; diese entsprechen 0,233 Bariumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 3318,2.

II. 0,790 Grm. derselben Substanz gaben durch Glühen 0,228 Bariumoxyd aus 0,294 kohlensaurem Baryt. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 3315.

I. 0,961 Grm. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 1,121 Kohlensäure und 0,295 Wasser. Diese entsprechen 0,3091 Kohlenstoff und 0,032 Wasserstoff.

II. 0,630 Grm. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,734 Kohlensäure und 0,190 Wasser; diese entsprechen 0,20295 Kohlenstoff und 0,021 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

			berechnet:		gefunden: I.		gefunden: II.
14 Aeq. Kohlenstoff	= 1070,118	—	32,166	—	32,020	—	32,214
8 „ Wasserstoff	= 99,832	—	3,000	—	3,316	—	3,333
12 „ Sauerstoff	= 1200,000	—	36,072	—	35,828	—	35,593
1 „ Bariumoxyd	= 956,880	—	28,762	—	28,836	—	28,860
	3326,830	—	100,000	—	100,000	—	100,000

entsprechend obiger Formel.

Gallussäure und Strontiumoxyd.

$$2\ (C_7\ H_3\ O_5) + SrO + 3\ HO.$$

Gallussaure Alkalien und Strontiansalze erzeugen keine Reaction; ebensowenig erhält man gallussaures Strontiumoxyd durch Eindampfen von essigsaurem Strontiumoxyd mit überschüssiger Gallussäure; es scheidet sich nach dem Erkalten Gallussäure ab, ohne an Strontianerde gebunden zu seyn. Ein Strontiansalz, mit Gallussäure vermischt, giebt mit Ammoniak übersättigt zuerst einen weifsen Niederschlag in reichlicher Menge, der in freier Gallussäure löslich ist und im Ganzen durch den Einflufs der Luft, so wie beim Auswaschen und Trocknen dieselben Veränderungan erfährt, wie der auf gleiche Weise dargestellte Barytniederschlag.

Die Darstellung eines gallussauren Strontiumoxyds in krystallisirtem Zustande geschieht ganz auf dieselbe Art, wie die des gallussauren Baryts. Man trägt in eine siedende Auflösung von Gallussäure so lange frischgefälltes kohlensaures Strontiumoxyd ein, als noch ein Aufbrausen erfolgt, verdünnt alsdann mit mehr Wasser, wodurch das neben dem kohlensauren Strontiumoxyd sich befindende gallussaure Strontiumoxyd zum gröfsten Theile noch in Lösung übergeht, welche man nochmals einige Minuten im Sieden erhält und alsdann noch heifs filtrirt; sie ist schwach gelb gefärbt; beim Abdampfen scheiden sich in dem Maafse, als Wasser verdunstet, Krystalle in Form kleiner Nadeln ab, welche die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Kruste bedecken und zu Boden sinken; die Bildung derselben erfolgt jedoch langsamer, als die der Krystalle des Barytsalzes; sie sind in Wasser etwas löslicher als jene; nach dem Eindampfen der Flüssigkeit bis beinahe zur Trockne spült man sie zu wiederholten Malen mit Wasser ab, erhitzt sie nochmals mit wenig Alkohol, um alle überschüssige Gallussäure zu entfernen, und trocknet sie rasch auf Löschpapier; sie sind unveränderlich an der Luft und erfordern zu ihrer Wiederauf-

lösung eine gröfsere Menge Wassers als vorher; sie sind fast vollkommen weifs, wenn das Abdampfen der Flüssigkeit beschleunigt worden; stellen zerrieben ein weifses farbloses Pulver dar; sind unlöslich in Alkohol und röthen in wässriger Lösung das Lakmuspapier; eine concentrirte Auflösung efflorescirt bei freiwilligem Verdunsten.

Bei 100° C. verlieren sie nichts an ihrem Gewichte; sie enthalten kein Krystallwasser, dagegen drei Atome Hydratwasser, welche bei 100° C. nicht austreten.

I. 0,993 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben durch Glühen 0,295 kohlensaures Strontiumoxyd; diese entsprechen 0,206 Strontiumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 3120,1.

II. 0,974 Grm. derselben Substanz gaben durch Glühen 0,291 kohlensaures Strontiumoxyd; diese entsprechen 0,203 Strontiumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht = 3105,7.

I. 0,975 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd : 1,197 Kohlensäure und 0,330 Wasser; diese entsprechen 0,330 Kohlenstoff und 0,036 Wasserstoff.

II. 0,672 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,829 Kohlensäure und 0,225 Wasser; diese entsprechen 0,2292 Kohlenstoff und 0,025 Wasserstoff.

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung von

		berechnet :		gefunden: I.	gefunden: II.
14 Aeq.	Kohlenstoff	= 1070,118	34,192	33,846	34,092
9 „	Wasserstoff	= 112,311	3,588	3,692	3,720
13 „	Sauerstoff	= 1300,000	41,538	41,717	41,347
1 „	Strontiumoxyd	= 647,290	20,682	20,745	20,841
		3129,719	100,000	100,000	100,000

woraus sich obige Formel ergiebt.

Gallussäure und Kalk.

$$2\,(C_7\,H_3\,O_5) + CaO + 2HO.$$

Vermischt man Lösungen eines gallussauren Alkalis mit Chlorcalcium, so entsteht sogleich ein braungrüner Niederschlag, der zu den angewandten Quantitäten der gallussauren Alkalien

nur in geringem Verhältnifs steht; die abfiltrirte Flüssigkeit läfst auf Zusatz von Ammoniak noch einen Präcipitat fallen.

Wird nach Wackenroder eine Lösung von Gallussäure mit einer unzureichenden Menge von saurem kohlensaurem Kalk versetzt, den man durch Hineinleiten von Kohlensäure in Kalkwasser und Klären der Flüssigkeit erhält, so tritt weder durch mehrtägiges Stehen, noch beim Kochen der Flüssigkeit, eine Veränderung ein: wenn aber ein Ueberschufs des sauren kohlensauren Kalks hinzugefügt wird, so färbt sich die Flüssigkeit durch Stehen an der Luft bald bläulich, zuletzt indigblau, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Erst allmälig entsteht ein blaugrünlicher, geringer Bodensatz; erhitzt man nun, so fällt kohlensaurer Kalk nieder und die Flüssigkeit bleibt ungefärbt, aber schon während dem Erkalten beginnt die Blaufärbung wieder und hat nach einiger Zeit ihren höchsten Grad erreicht.

Die Darstellung einer Verbindung der Gallussäure mit Kalk, welche weder durch den Einflufs der Luft, noch den der Basis eine Veränderung erleidet, und in krystallisirtem Zustande erhalten werden kann, geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die der Verbindungen der Gallussäure mit Baryt oder Strontian. Im Ganzen sind die dabei auftretenden Erscheinungen dieselben.

Man trägt in eine mäfsig verdünnte, siedende Auflösung von Gallussäure so lange frischgefällten kohlensauren Kalk in kleinen Portionen ein, als noch ein Aufbrausen erfolgt, bis ein geringer Ueberschufs des letztern vorhanden ist. Die filtrirte goldgelb gefärbte Flüssigkeit wird rasch eingedampft; allmälig scheiden sich zuerst an den Wandungen des Gefäfses Krystalle in Form kleiner Nadeln ab, welche zu dünnen Salzkrusten vereinigt, zu Boden sinken; das Verdunsten der Flüssigkeit kann bis auf eine geringe Quantität derselben fortgesetzt werden; je rascher das Verdampfen Statt findet, desto ungefärbter und rei-

ner wird diese Verbindung erhalten; die Krystalle werden noch einige Mal mit wenig Wasser und zuletzt mit Alkohol abgespült, wodurch alle überschüssige, nicht an Kalk gebundene Gallussäure entfernt wird, und getrocknet. Auch diese Verbindung ist, einmal so dargestellt, schwerer löslich, als vorher, und ist in diesem Zustande schwach gelblich gefärbt. Die Krystalle stellen dünne, aus kleinen aneinanderhängenden Nadeln bestehende Krusten dar; zerrieben geben sie ein fast ungefärbtes Pulver; die wässrige Lösung reagirt und schmeckt stark sauer; durch Abdampfen möglichst concentrirt, wird durch Alkohol aus ihr diese Verbindung in Form feiner weifser Flocken gefällt, die durch längeres Stehen an der Luft eine braungrünliche Färbung annehmen. Beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure efflorescirt das Salz. Die Krystalle verlieren bei 100° C. nichts an ihrem Gewichte; sie enthalten also kein Krystallwasser, dagegen zwei Atome Hydratwasser, welches bei 100° C. nicht austritt.

I. 0,701 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben durch Glühen, Behandeln des Rückstandes mit Schwefelsäure und abermaliges Glühen 0,226 schwefelsauren Kalk; diese entsprechen 0,093 Calciumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 2683,5.

II. 0,913 Grm. derselben Substanz gaben wie vorher behandelt 0,288 schwefelsauren Kalk; diese entsprechen 0,119 Calciumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 2731,4.

III. 0,285 Grm. derselben Substanz gaben durch Digestion mit Schwefelsäure und Alkohol 0,258 schwefelsauren Kalk; diese entsprechen 0,107 Calciumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 2745,0.

I. 0,971 Grm. derselben Substanz gaben ferner beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 1,377 Kohlensäure und 0,337 Wasser. Diese entsprechen 0,380 Kohlenstoff und 0,037 Wasserstoff.

II. 0,617 Grm. gaben ferner, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,875 Kohlensäure und 0,212 Wasser; diese entsprechen 0,24194 Kohlenstoff und 0,023 Wasserstoff.

III. 0.522 Grm. gaben ferner beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,740 Kohlensäure und 0,181 Wasser; diese entsprechen 0,2046 Kohlenstoff und 0,020 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich für das Salz die Zusammensetzung von

			berechnet		gefunden I	II.	III.
14 Aeq.	Kohlenstoff	=	1070,118	39,256	39,134	39,212	39,195
8 „	Wasserstoff	=	99,832	3,662	3,810	3,727	3,831
12 „	Sauerstoff	=	1200,000	44,022	43,790	44,028	44,005
1 „	Calciumoxyd	=	356,020	13,060	13,266	13,033	12,969
			2725,970	100,000	100,000	100,000	100,000

welches Verhältnifs obiger Formel entspricht.

Gallussäure und Magnesia.

Die Gallussäure verbindet sich mit Magnesia mit grofser Leichtigkeit, ja die Verwandtschaft der Magnesia ist so grofs, dafs sie bei einem Ueberschusse die Gallussäure einer Flüssigkeit so vollkommen entzieht, dafs sich in derselben durch Eisenchlorid kaum noch Spuren nachweisen lassen; diese an und für sich unauflösliche Verbindung löst sich aber bei freier Gallussäure in geringer Menge auf.

Die Zusammensetzung einer Verbindung der Gallussäure mit Magnesia ist abhängig von der Art ihrer Darstellung. Je nach dem Verfahren entsteht entweder eine basische oder neutrale Verbindung. Zur Darstellung der basischen Salze wird überhaupt reine oder kohlensaure Magnesia in eine siedende Auflösung der Gallussäure eingetragen, wobei sogleich eine unlösliche Verbindung entsteht. Je nachdem man hierbei dem Sättigungspunkte der Gallussäure mehr oder weniger nahe kommt, erhält man ein mehr oder weniger basisches Salz, was in bestimmtem, durch eine einfache Formel ausdrückbarem Verhältnisse zusammengesetzt ist. Ein neutrales Salz, von immer constanter Zusammensetzung, erhält man dagegen nur durch Kochen von essigsaurer Magnesia mit einem Ueberschufs von Gallussäure.

Basische Verbindungen.

Erhitzt man eine Auflösung von Gallussäure zum Sieden, und trägt in dieselbe gewöhnliche kohlensaure Magnesia ein,

so löst sich, wenn das Eintragen in sehr kleinen Portionen Statt findet, der eingetragene Theil bis zu einem gewissen Zeitpunkte auf; bei weiterem Zusetzen trübt sich die Flüssigkeit, und es schlägt sich ein schweres, kaum krystallinisches weifses Pulver nieder; die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist, wenn sie noch freie Gallussäure enthält, schwach grünlich gefärbt und giebt durch Uebersättigen mit Ammoniak, auf Zusatz von phosphorsaurem Natron, einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia, und auf Zusatz von Eisenchlorid einen starken Gehalt von Gallussäure zu erkennen.

Eine der basischen Verbindungen war auf folgende Weise dargestellt :

In eine siedende Auflösung von Gallussäure wurde frischgefällte kohlensaure Magnesia so lange in kleinen Portionen eingetragen, als auf Zusatz einer neuen Menge noch ein Aufbrausen erfolgte; die abfiltrirte Flüssigkeit zeigte noch eine schwach saure Reaction, der erhaltene weifse Niederschlag von schwach krystallinischer Beschaffenheit wurde von neuem, um alle möglicher Weise in demselben überschüssig enthaltene kohlensaure Magnesia zu entfernen, mit einer Lösung von Gallussäure übergossen, zum Sieden erhitzt, ausgewaschen und getrocknet. Er besafs eine schwach gelbe Farbe; beim Uebergiefsen mit Salzsäure und Erwärmen löste er sich ohne die geringste Entwickelung von Kohlensäure auf, und die Lösung schied nach dem Erkalten krystallisirte Gallussäure in unverändertem Zustande ab.

I. 0,624 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben durch Glühen 0,123 Magnesiumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 1310,6.

II. 0,615 Grm. derselben Substanz gaben durch Glühen 0,120 Magnesiumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1324,0.

I. 0,754 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,983 Kohlensäure und 0,255 Wasser. Diese entsprechen 0,271 Kohlenstoff und 0,028 Wasserstoff.

II. 0,752 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,961 Kohlen-

säure und 0,245 Wasser; diese entsprechen 0,265 Kohlenstoff und 0,027 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von

		berechnet :		gefunden: I.	gefunden: II.
42 Aeq.	Kohlenstoff	= 3210,354	— 35,549	— 35,941	— 35,239
25 „	Wasserstoff	= 311,975	— 3,454	— 3,713	— 3,590
37 „	Sauerstoff	= 3700,000	— 40,972	— 40,635	— 41,659
7 „	Magnesia	= 1808,450	— 20,025	— 19,711	— 19,512
		9030,779	— 100,000	— 100,000	— 100,000

entsprechend der Formel :

$$6\,(C_7\,H_3\,O_5) + 7\,(MgO,\,HO.)$$

Man wird jetzt leicht einsehen, dafs, wenn man der Gallussäurelösung eine geringere Quantität kohlensaurer Magnesia zugesetzt hätte, also ihrem Sättigungspunkte weniger nahe gekommen wäre, eine Verbindung von anderer Zusammensetzung entstanden wäre.

Die von dem vorher beschriebenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche, wie oben angegeben, Magnesia, wiewohl in geringer Menge und freie Gallussäure enthält, wurde im Wasserbade rasch zur nahen Trockne verdampft und mit Alkohol behandelt, wobei alle freie Gallussäure entfernt wird und eine äufserst geringe Menge eines in Wasser sehr schwer löslichen, weifsen, leichten Pulvers zurückbleibt. Beim Erwärmen desselben mit verdünnter Salzsäure löst es sich leicht auf. Die Lösung scheidet nach dem Erkalten krystallisirte Gallussäure in unverändertem Zustande ab.

Diese Verbindung hat ganz dieselbe Zusammensetzung, wie jene, welche man durch Eindampfen von essigsaurer Magnesia mit Gallussäure erhält.

0,482 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben durch Glühen 0,085 Magnesiumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht: 1464,9.

0,596 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,735 Kohlensäure und 0,198 Wasser; diese entsprechen 0,203 Kohlenstoff und 0,022 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von:

			berechnet:		gefunden:
7 Aeq.	Kohlenstoff	= 535,059	— 34,391	—	34,060
5 „	Wasserstoff	= 62,395	— 4,010	—	3,609
7 „	Sauerstoff	= 700,000	— 44,994	—	44,696
1 „	Magnesiumoxyd	= 258,350	— 16,605	—	17,635
		1555,804	— 100,000	—	100,000

entsprechend der Formel:

$$(C_7\ H_3\ O_5) + MgO + 2\ HO.$$

Die äufserst geringe Ausbeute dieser Substanz versagte eine Wiederholung der Analyse.

Ganz gleich der kohlensauren Magnesia verhält sich die gebrannte Magnesia zu einer Auflösung der Gallussäure. Je nach Annäherung der Sättigung der Säure erhält man mehr oder weniger basische, stöchiometrisch zusammengesetzte Salze, die durch einfache Formeln ausdrückbar sind.

Mit Wasser zu einem Brei angerührte gebrannte Magnesia wird in die siedende Gallussäurelösung mit der Vorsicht eingetragen, dafs ein Ueberschufs vermieden wird. Ein schweres, wenig krystallinisches, schwach bräunlich gefärbtes Pulver fällt sogleich zu Boden, welches ausgewaschen und getrocknet seine Farbe nicht weiter verändert, schlüpfrig anzufühlen ist, wie Lycopodium, und beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unveränderte Gallussäure nach dem Erkalten ausscheidet.

Bei einem Ueberschufs von Magnesia dagegen tritt sogleich eine grüne Färbung der Flüssigkeit ein; in diesem Fall giefst man die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab, setzt von neuem so viel einer Gallussäurelösung hinzu, dafs eine deutlich saure Reaction entsteht und erhitzt nochmals zum Sieden, wobei die grüne Farbe, welche auch zum Theil der Niederschlag angenommen, sogleich wieder verschwindet. Dampft man bei vorwaltender Säure die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit im Wasserbade ab, und behandelt den Rückstand zur Entfernung aller überschüssigen Gallussäure mit Alkohol, so hinterbleibt

gerade so, wie bei der Anwendung von kohlensaurer Magnesia, ein feines weifses leichtes Pulver von derselben Zusammensetzung, wie die vorher beschriebene Verbindung.

Eine andere Verbindung basischer Natur wurde auf dieselbe Weise erhalten, und dabei nur so viel gebrannte Magnesia eingetragen, dafs die überstehende Flüssigkeit stark sauer reagirte.

I. 0,943 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben durch Glühen 0,207 Magnesia. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1176,9.

II. 0,801 Grm. derselben Substanz gaben durch Glühen 0,175 Magnesia. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1182,5.

I. 0,728 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,927 Kohlensäure und 0,243 Wasser; diese entsprechen 0,256 Kohlenstoff und 0,026 Wasserstoff.

II. 0,664 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,847 Kohlensäure und 0,225 Wasser, entsprechend 0,234 Kohlenstoff und 0,024 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von

			berechnet		gefunden I.	gefunden II.
21	Aeq.	Kohlenstoff	= 1605,177	34,146	35,164	35,241
13	„	Wasserstoff	= 162,227	3,451	3,574	3,641
19	„	Sauerstoff	= 1900,000	40,420	39,311	39,271
4	„	Magnesia	= 1033,400	21,983	21,951	21,847
			4700,804	100,000	100,000	100,000

entsprechend der Formel :

$$3\ (C_7\ H_3\ O_5) + 4\ (MgO,\ HO.)$$

Eine dritte basische Verbindung von wieder anderer Zusammensetzung wurde durch Eintragen der Magnesia bis zur schwach sauren Reaction der Säure erhalten. Der entstandene Niederschlag hatte nach dem Trocknen eine schwach gelbliche Farbe.

I. 0,621 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung gaben durch Glühen 0,148 Magnesiumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1084,0.

II. 0,579 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,685 Kohlensäure und 0,177 Wasser; diese entsprechen 0,189 Kohlensäure und 0,019 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von

		berechnet :		gefunden :
14 Aeq. Kohlenstoff	= 1070,118	— 32,851	—	32,642
9 „ Wasserstoff	= 112,311	— 3,447	—	3,481
13 „ Sauerstoff	= 1300,000	— 39,910	—	39,135
8 „ Magnesia	= 775,050	— 23,792	—	23,832
	3257,479	— 100,000	—	100,000

entsprechend der Formel :

$$2\,(C_7\,H_3\,O_5) + 3\,(MgO,\,HO).$$

Beim Erwärmen beider vorhergehenden Verbindungen krystallisirt nach dem Erkalten Gallussäure in unverändertem Zustande wieder heraus. Subtrahirt man die Anzahl der Aequivalente der letztern von der erstern, also :

$$\begin{array}{l} 3\bar{G} + 4\ MgO + 4\ HO \\ 2\bar{G} + 3\ MgO + 3\ HO \\ \hline = \bar{G} + MgO + HO. \end{array}$$

so erhält man den Ausdruck für die Formel derjenigen Verbindung, welche bei vorwaltender Gallussäure in der Flüssigkeit gelöst bleibt, oder auch erhalten werden kann durch Abdampfen von essigsaurer Magnesia mit freier Gallussäure — zu deren Beschreibung ich sogleich übergehen werde.

Zieht man die Formel : $3\,\bar{G} + 4\ MgO + 4\ HO$ von der dreimal genommenen Formel: $2\bar{G} + 3\ MgO + 3\ HO$ ab, also

$$\begin{array}{l} 6\,\bar{G} + 9\ MgO + 9\ HO \\ 3\,\bar{G} + 4\ MgO + 4\ HO \\ \hline = 3\,\bar{G} + 5\ MgO + 5\ HO, \end{array}$$

so erhält man den Ausdruck einer noch mehr basischen Verbindung, welche darzustellen mir nicht gelungen ist.

Wir haben also auf diesem Wege drei basische Verbindungen erhalten, und es unterliegt keinem Zweifel, dafs sich unter Umständen noch mehrere erzeugen lassen. Es wird daher fast unmöglich seyn, immer die beabsichtigte Verbindung zu erhalten, es sey denn, dafs man sich eigens des Verhältnisses der

Aequivalente bedient, nach welchem sie zusammengesetzt sind. Die Eigenschaft der reinen Bittererde bei Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses aus einer Auflösung der Gallussäure, fast die letzten Antheile derselben niederzuschlagen, aus welchem Niederschlage sie dann durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure mit Leichtigkeit wieder erhalten werden kann, möchte wohl bei der organischen Analyse vortheilhaft benützt werden können.

Neutrale Verbindung.

$$(C_7\ H_3\ O_5) + MgO,\ HO.$$

Eine concentrirte Lösung von essigsaurer Magnesia, wird mit einer concentrirten Lösung von Gallussäure vermischt, wobei unter langsamem Sieden sich allmälig, bei freiwerdender Essigsäure, ein weifser breiartiger Niederschlag um so reichlicher ausscheidet, je gröfser der Ueberschufs an Säure war; mit heifsem Wasser ausgewaschen und getrocknet, stellt er ein weifses, leichtes Pulver dar, aus dem sich dann gleichfalls beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure die Gallussäure krystallisirt und unverändert ausscheiden läfst. Nach dem Trocknen bildet die so erhaltene Verbindung alsdann ein weifses, höchst feines Pulver.

I. 0,432 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben durch Glühen 0,077 Magnesiumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1446,1.

II. 0,552 Grm. derselben Substanz gaben durch Glühen 0,101 Magnesiumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1411,9.

III. 0,524 Grm. gaben durch Glühen 0,093 Magnesiumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1445,6.

I. 0,574 Grm. gaben ferner beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,771 Kohlensäure und 0,180 Wasser; diese entsprechen 0,212 Kohlenstoff und 0,019 Wasserstoff.

II. 0,526 Grm. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,699 Kohlensäure und 0,165 Wasser; diese entsprechen 0,193 Kohlenstoff und 0,018 Wasserstoff.

III. 0,687 Grm. derselben Substanz gaben, beim Verbrennen mit Kupferoxyd, 0,917 Kohlensäure und 0,222 Wasser; diese entsprechen 0,253 Kohlenstoff und 0,024 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

	berechnet		gefunden I.	II.	III.
7 Aeq. Kohlenstoff	535,059	37,071	36,993	36,692	36,826
4 „ Wasserstoff	49,916	3,458	3,484	3,422	3,493
6 „ Sauerstoff	600,000	41,572	41,699	41,589	41,933
1 „ Magnesiumoxyd	258,350	17,899	17,824	18,297	17,748
	1443,325	100,000	100,000	100,000	100,000

entsprechend obiger Formel.

Vermischt man eine Lösung von essigsaurer Magnesia mit Gallussäure und einer hinlänglichen Quantität Salmiak, setzt Ammoniak im Ueberschufs hinzu, so entsteht sogleich ein schwerer, weifser Niederschlag, welcher sich mit Leichtigkeit absetzt, der beim Decantiren, noch mehr aber während des Auswaschens und Trocknen an der Luft, eine schwarzbraune Färbung annimmt.

Gallussäure und Manganoxydul.

$$6\,(C_7\,H_3\,O_5) + 7\,MnO + 4\,HO.$$

Oder :

$$3\,(C_7\,H_3\,O_5) + 3\,MnO.$$
$$3\,(C_7\,H_3\,O_5) + 4\,(MnO,\,HO).$$
$$\overline{6\,(C_7\,H_3\,O_5) + 7\,MnO + 4\,HO.}$$

Vermischt man concentrirte Lösungen von essigsaurem Manganoxydul und Gallussäure, so schlägt sich beim Erwärmen sogleich ein vollkommen weifses, schweres körniges, krystallinisches Salz nieder, welches bei dem Auswaschen mit Wasser eine bräunliche Farbe annimmt. Geschieht das Auswaschen desselben durch Decantation in einem verschlossenen Gefäfse, zuerst einige Mal mit ausgekochtem destillirtem Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether, so gelingt es zwar, diese Verbindung in fast kaum gefärbtem Zustande zu erhalten; allein während des Aufbewahrens, noch mehr aber beim Trocknen bei 100° C färbt sie sich dennoch bald braun. Beim Behandeln dieser Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure wird das Manganoxy-

dul gelöst, und es scheidet sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit Gallussäure in krystallisirtem und unverändertem Zustande wieder ab. Ich habe die so erhaltene, bei 100° C getrocknete, braungefärbte Verbindung mehrmals von Neuem dargestellt und analysirt, und ihre Zusammensetzung stets aufs genaueste übereinstimmend gefunden. Die braune Färbung derselben scheint demnach nicht einer Veränderung der Gallussäure, sondern einer höheren Oxydation eines sehr geringen Antheils des Oxyduls anzugehören.

I. 0,558 Grm. der bei 100° C getrockneten Verbindung gaben durch Glühen 0,189 Manganoxyduloxyd; diese entsprechen 0,175 Manganoxydul. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1421,9.

II. 0,553 Grm. derselben Substanz gaben durch Glühen 0,187 Manganoxyduloxyd; diese entsprechen 0,173 Manganoxydul. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1425,3.

III. 0,654 Grm. derselben Substanz gaben durch Glühen 0,220 Manganoxydoxydul; diese entsprechen 0,204 Manganoxydul. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1429,3.

I. 0,688 Grm. derselben Substanz gaben, beim Verbrennen mit Kupferoxyd, 0,800 Kohlensäure und 0,188 Wasser; diese entsprechen 0,221 Kohlenstoff und 0,020 Wasserstoff.

II. 0,775 Grm. der von *Neuem* dargestellten Substanz gaben, bei 100° C getrocknet, beim Verbrennen mit Kupferoxyd, 0,894 Kohlensäure und 0,206 Wasser; diese entsprechen 0,246 Kohlenstoff und 0,022 Wasserstoff.

III. 0,638 Grm. der wieder von *Neuem* dargestellten und bei 100° C getrockneten Verbindung gaben, beim Verbrennen mit Kupferoxyd, 0,737 Kohlensäure und 0,166 Wasser; diese entsprechen 0,203 Kohlenstoff und 0,018 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

	berechnet		gefunden I.	II.	III.
42 Aeq. Kohlenstoff	3210,354	32,083	32,122	31,741	31,818
22 » Wasserstoff	274,538	2,743	2,906	2,838	2,821
34 » Sauerstoff	3400,000	33,981	33,612	34,138	34,169
7 » Manganoxydul	3121,230	31,193	31,360	31,283	31,192
	10006,122	100,000	100,000	100,000	100,000

entsprechend obiger Formel, welche man als eine Verbindung

betrachten kann, von 3 Atomen gallussaurem Manganoxydul mit 3 Atomen Manganoxydulhydrat.

Gallussäure und Nickeloxyd.

Kohlensaures Nickeloxyd oder Nickeloxydhydrat, verhalten sich zu einer Lösung von Gallussäure, gerade so wie kohlensaure Magnesia oder Magnesiumoxydhydrat. Trägt man eines oder das andere in eine siedende Auflösung von Gallussäure, so dafs die Flüssigkeit noch stark sauer reagirt, so erhält man auch hier, je nachdem man dem Sättigungspunkt der Säure durch das eingetragene Oxyd mehr oder weniger nahe kommt, mehr oder weniger basische Verbindungen. Bei vorwaltender Säure bleibt in der Auflösung eine geringe Menge eines Salzes, das man durch Abdampfen derselben und Behandeln des Rückstandes, zur Entfernung aller überschüssigen Gallussäure, mit Alkohol erhält, wobei es als bräunlich grüngefärbtes, leichtes zartes Pulver zurückbleibt. Die Quantität, die man auf diesem Wege gewinnt, ist jedoch zu gering, um sie mit Erfolg einer Analyse zu unterwerfen. Diese Verbindung kann man, da das Nickeloxyd Salze bildet, welche dem Magnesiumoxyd ähnlich zusammengesetzt sind, ebenfalls als eine neutrale Verbindung betrachten.

Die Verbindung, mit welcher nachfolgende Analyse vorgenommen wurde, war dargestellt durch Eintragen von frischgefälltem Nickeloxydhydrat zu einer siedenden Auflösung von Gallussäure, so, dafs die überstehende Flüssigkeit noch stark sauer reagirte; der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag erleidet an der Luft keine weitere Veränderung, stellt ein dunkelgrünes, fettig anzufühlendes, schweres Pulver dar; beim Erwärmen desselben mit verdünnter Salzsäure, löst er sich mit Leichtigkeit auf; die apfelgrüngefärbte Lösung scheidet beim Erkalten krystallisirte Gallussäure unverändert ab; Kali fällt daraus Nickeloxydhydrat.

I. 0,762 Grm. der bei 100° C getrockneten Substanz gaben durch Glühen 0,255 Nickeloxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1403,5.

II. 0,718 Grm. derselben Substanz gaben durch Glühen 0,243 Nickeloxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1387,7.

I. 0.500 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,515 Kohlensäure und 0,141 Wasser; diese entsprechen 0,142 Kohlenstoff und 0,015 Wasserstoff.

II. 0,715 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,732 Kohlensäure und 0,200 Wasser; diese entspreehen 0,202 Kohlenstoff und 0,022 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
21 Aeq. Kohlenstoff	1605,177	28,942	28,400	28,251
13 „ Wasserstoff	162,227	2,925	3,000	3,076
19 „ Sauerstoff	1900,000	34,259	35,136	34,829
4 „ Nickeloxyd	1878,720	33,874	33,464	33,844
	5546,124	100,000	100,000	100,000

entsprechend der Formel :

$$3\,(C_7\ H_3\ O_5) + 4\,(NiO,\ HO).$$

Diese so erhaltene Verbindung ist also ähnlich zusammengesetzt, wie jene der Magnesia, und es unterliegt keinem Zweifel, dafs ihre Constitution ebenso wie dort abhängig ist von der Quantität des hinzugefügten Nickeloxyds und von der Annäherung zum Sättigungspunkte der Gallussäure.

Setzt man zu einer siedenden Lösung von Gallussäure so viel Nickeloxydhydrat hinzu, bis die saure Reaction der Lösung gänzlich verschwunden ist, so läfst sich in der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit durch Eisenchlorid kaum noch eine geringe Spur von Gallussäure nachweisen; man besitzt also in dem Nickeloxydhydrat eben so gut ein Mittel, einer Flüssigkeit fast vollkommen ihren Gehalt an Gallussäure zu entziehen, wie in dem Magnesiumoxydhydrat.

Vermischt man eine Lösung von essigsaurem Nickeloxyd mit Gallussäure im Ueberschufs, so scheidet sich beim Kochen

und Eindampfen der Flüssigkeit ein hellgrünes Pulver ab, was an der Luft keine Veränderung erleidet.

Gallussäure und Kobaltoxydul.

$$(C_7\ H_3\ O_5) + CoO + 2\ HO.$$

Wie sich Magnesium- und Nickeloxydhydrat, oder essigsaure Magnesia, oder essigsaures Nickeloxyd verhalten zu Gallussäure, eben so verhält sich Kobaltoxydulhydrat, oder essigsaures Kobaltoxydul.

Eine in ihrer Zusammensetzung immer constante Verbindung der Gallussäure mit Kobaltoxydul, erhält man durch Kochen einer Lösung von essigsaurem Kobaltoxydul mit im Ueberschusse zugesetzter Gallussäure. Wenn die Flüssigkeit durch Abdampfen im Wasserbade eine gewisse Concentration erreicht hat, so scheidet sich ein carmoisinrothes, leichtes Pulver in Form eines dünnen Breies ab, dessen Bildung in dem Mafse zunimmt, als durch Abdampfen die Flüssigkeit concentrirter und dabei Essigsäure in Freiheit gesetzt wird; ein bedeutender Ueberschufs von Gallussäure beschleunigt dieselbe. Der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen.

Wird diese Verbindung bei 100° C getrocknet, so wird die helle Farbe derselben immer dunkler, und es findet selbst nach mehrtägigem Erwärmen bei dieser, sowie in höherer Temperatur, eine fortwährende Gewichtsabnahme Statt, die sich vielleicht durch die reducirende Einwirkung der Gallussäure auf das Kobaltoxydul erklären läfst, indem durch Trocknen neben Schwefelsäure, eine Gewichtsabnahme nach längerer Zeit nicht mehr Statt hat.

I. 0,394 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd, 0,429 Kohlensäure und 0,125 Wasser; diese entsprechen 0,1186 Kohlenstoff und 0,0138 Wasserstoff

II. 0,416 Grm. derselben Substanz gaben, beim Verbrennen mit Kupferoxyd, 0,453 Kohlensäure und 0,132 Wasser; diese entsprechen 0,12525 Kohlenstoff und 0,0146 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

		berechnet		gefunden I.	gefunden II.
7 Aeq. Kohlenstoff	535,059	— 30,283	—	30,101	— 30,108
5 „ Wasserstoff	62,395	— 3,531	—	3,502	— 3,509
7 „ Sauerstoff	700,000	— 39,642			
1 „ Kobaltoxydul	468,990	— 26,544			
	1766,444	— 100,000.			

entsprechend obiger Formel.

Beim Erwärmen dieser Verbindung mit verdünnter Salzsäure löst sie sich mit Leichtigkeit auf, und es krystallisirt Gallussäure nach dem Erkalten der Lösung unverändert heraus.

Trägt man in eine siedende Auflösung von Gallussäure Kobaltoxydulhydrat ein, so erhält man mehr oder weniger basische Verbindungen, deren Constitution eben so, wie bei den Magnesiasalzen, abhängig ist von der zugesetzten Quantität des Oxyduls und von der sauren Reaction der Flüssigkeit, wie sich dieses aus den nachgewiesenen Verbindungen der Magnesia mit Gallussäure mit Grund folgern läfst. Eben so verhält sich eine Auflösung der Gallussäure bei *überschüssigem* Kobaltoxydulhydrat, indem sich in der Flüssigkeit mit Eisenchlorid kaum noch Spuren derselben nachweisen lassen.

Eine basische Verbindung zu den nachfolgenden Analysen wurde durch Eintragen von Kobaltoxydulhydrat in eine siedende Lösung von Gallussäure erhalten, so dafs die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit noch eine deutlich saure Reaction zu erkennen gab. Getrocknet besafs sie eine dunkelbraunrothe Farbe; durch Einflufs der Luft erlitt sie keine Veränderung; beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure schieden sich Krystalle von unveränderter Gallussäure ab.

I. 0,750 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben durch Glühen 0,312 eines Gemenges der Oxyde des Kobalts; hiervon gaben 0,283 durch Reduction mit Wasserstoffgas 0,225 metallisches Kobalt; diese entsprechen für 0,312 = 0,2480 metallischem Kobalt und 0,315 Kobaltoxydul. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1116,6.

II. 0,701 Grm. derselben Substanz gaben durch Glühen 0,279 eines Gemenges der Oxyde des Kobalts; 0,260 dieses Rückstandes gaben durch Reduction mit Wasserstoffgas 0,212 metallisches Kobalt; 0,279 geben daher 0,2274 metallisches Kobalt; diese entsprechen 0,289 Kobaltoxydul. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1164.

I. 0,658 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,672 Kohlensäure und 0,131 Wasser; diese entsprechen 0,18581 Kohlenstoff und 0,0145 Wasserstoff.

II. 0,889 Grm. derselben Substanz gaben ferner 0,917 Kohlensäure und 0,182 Wasser; diese entsprechen 0,2535 Kohlenstoff und 0,020 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
21 Aeq. Kohlenstoff	1605,177	28,285	28,238	28,515
10 „ Wasserstoff	124,790	2,198	2,203	2,272
16 „ Sauerstoff	1600,000	28,196	27,560	27,987
5 „ Kobaltoxydul	2344,950	41,321	41,999	41,226
	5674,917	100,000	100,000	100,000

entsprechend der Formel :

$$3\,(C_7\,H_3\,O_5) + 4\,CoO + CoO,\,HO.$$

Gallussäure und Zinkoxyd.

$$(C_7\,H_2\,O_4) + 2\,ZnO.$$

Oder : $(C_7\,H_3\,O_5) + 2\,ZnO - 1\,HO.$

Oder : $(C_7\,H\,O_3) + 2\,ZnO.$

$$(C_7\,H\,O_3) + \begin{cases} 2\,HO \\ 2\,ZnO, \end{cases}$$

$$\overline{C_{14}H_4\,O_8 + 4\,ZnO.}$$

Gallussäure und Zinkoxyd bilden eine in Wasser und Weingeist unlösliche Verbindung, die entweder durch doppelte Wahlverwandtschaft, durch Vermischen von gallussaurem Kali, Natron oder Ammoniak mit einem löslichen Zinksalze, oder auch durch Versetzen einer Lösung von essigsaurem Zinkoxyd mit freier Gallussäure erhalten werden kann. Es ist wahrscheinlich, dafs die Constitution dieser Salze, wie bei den noch zu betrach-

tenden Bleisalzen, abhängig ist von der Art ihrer Darstellung. Das zur Analyse verwendete Salz war auf die Weise dargestellt worden, dafs eine Lösung von Gallussäure eingetragen wurde *zu* einer Lösung von essigsaurem Zinkoxyd, so dafs die abfiltrirte Flüssigkeit noch durch Gallussäure gefällt wurde; also essigsaures Zinkoxyd im Ueberschufs blieb. Es entsteht Anfangs ein weifser, voluminöser Niederschlag, der nach einigem Stehen in der Flüssigkeit eine etwas mehr krystallinische Beschaffenheit, und nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° C eine schwachgraue Farbe annimmt. Bei Behandlung desselben mit etwas verdünnter Salzsäure, löst er sich mit Leichtigkeit zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit auf, aus welcher sich nach dem Erkalten krystallisirte Gallussäure in ganz unverändertem Zustande abscheidet. Die Verbindung enthält keine Essigsäure.

1,220 Grm. der bei 100° C getrockneten Substanz gaben durch Glühen 0,619 Zinkoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1983,6.

1,206 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 1,162 Kohlensäure und 0,141 Wasser. Diese entsprechen 0,321 Kohlenstoff und 0,015 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

		berechnet		gefunden
7 Aeq. Kohlenstoff	535,059	— 27,209	—	26,616
2 „ Wasserstoff	24,958	— 1,269	—	1,243
4 „ Sauerstoff	400,000	— 20,342	—	21,404
2 „ Zinkoxyd	1006,450	— 51,180	—	50,737
	1966,467	— 100,000	—	100,000

entsprechend obiger Formel.

Nimmt man die Anzahl der diese Verbindung constituirenden Aequivalente doppelt, so läfst sich dieselbe betrachten, als bestehend aus einem Atom basisch gallussaurem Zinkoxyd, welches dem basischen Bleisalze analog zusammengesetzt ist, worin 2 At. Wasser der Gallussäure vertreten sind durch 2 At. Zinkoxyd mit einem basisch gallussauren Zinkoxyd, worin dieses Wasser nicht abgeschieden, sondern in der Verbindung geblieben ist.

Gallussäure und Zinnoxydul.

$$(C_7\ H_2\ O_4) + 2\ SnO$$

Oder : $(C_7\ H_3\ O_5) + 2\ SnO - 1\ HO.$

Oder : $(C_7\ H\ O_3) + 2\ SnO$

$(C_7\ H\ O_3) + \begin{cases} 2\ SnO \\ 2\ HO \end{cases}$

$$C_{12}H_4\ O_8 + 4\ SnO.$$

Die Gallussäure bildet mit Zinnoxydul eine in Wasser vollkommen unlösliche Verbindung, deren Constitution von einem Ueberschufs des Zinnsalzes oder der Säure abhängig zu seyn scheint.

Das zur Analyse verwendete Salz wurde auf die Weise dargestellt, dafs zu einer, bis zum Erscheinen eines bleibenden schwachen Niederschlags, mittelst zugesetztem flüssigen Ammoniak möglich neutral erhaltenen Zinnchlorürlösung, soviel einer Lösung von Gallussäure gesetzt wurde, dafs erstere noch im Ueberschufs bleibt. Es entsteht ein feiner, krystallinischer, vollkommen weifser Niederschlag, von welchem sich beim Hinzugiefsen von mehr Gallussäure durch die in Freiheit gesetzte Salzsäure ein Theil wieder auflöst; daher denn auch bei Anwendung eines viel freie Salzsäure enthaltenden Zinnchlorürs oft gar keine Reaction erfolgt. Getrocknet, stellt das gallussaure Zinnoxydul ein weifses, leichtes Pulver dar, aus dem sich durch Behandeln mit Salzsäure, Gallussäure unverändert ausscheiden läfst. Bei 100° C erleidet es keine Veränderung.

I. 0,570 Grm. der bei 100° C getrockneten Verbindung gaben durch Glühen, Befeuchten des Rückstandes mit Salpetersäure und abermaliges Glühen 0,395 Zinnoxyd; diese entsprechen 0,352 Zinnoxydul. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1352,6.

II. 0,646 Grm. derselben Substanz gaben, ebenso behandelt, 0,452 Zinnoxyd; diese entsprechen 0,403 Zinnoxydul. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1338,9.

III. 0,750 Grm. derselben Substanz gaben, ebenso behandelt, 0,523 Zinnoxyd; entsprechend 0,467 Zinnoxydul. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 1341,4.

I. 0,479 Grm. derselben Substanz gaben, beim Verbrennen mit Kupferoxyd, 0,353 Kohlensäure und 0,058 Wasser. Diese entsprechen 0,097 Kohlenstoff und 0,006 Wasserstoff.

II. 0,767 Grm. gaben ferner 0,553 Kohlensäure und 0,086 Wasser; diese entsprechen 0,1529 Kohlenstoff und 0,009 Wasserstoff.

III. 0,635 Grm. derselben Substanz gaben ferner 0,466 Kohlensäure und 0,078 Wasser, entsprechend 0,128 Kohlenstoff und 0,008 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
7 Aeq. Kohlenstoff	535,059	20,339	20,250	19,817	20,157
2 „ Wasserstoff	24,958	0,948	1,252	1,236	1,259
4 „ Sauerstoff	400,000	15,208	16,744	16,563	16,318
2 „ Zinnoxydul	1670,580	63,505	61,754	62,284	62,266
	2630,597	100,000	100,000	100,000	100,000.

Man kann diese Verbindung auch betrachten als bestehend aus einem Atom basisch gallussaurem Zinnoxydul (analog zusammengesetzt dem basisch gallussauren Bleioxyd, worin 2 At. Wasser vertreten sind durch 2 At. Zinnoxydul) und 1 At. basischen Salzes, worin dieses Wasser nicht vertreten ist, sondern sich noch vorfindet, wie sich aus der Betrachtung obiger Formeln ergiebt.

(Schlufs folgt im nächsten Heft.)

Neue Bildungsweisen des Anilins;
von Dr. *J. S. Muspratt* und *Dr. A. W. Hofmann.*

(Gelesen vor der »London Chemical society« am 16. Dec. 1844.)

Es sind in den letzten Jahren viele Anstrengungen gemacht worden, um die Veränderungen, welche eine gegebene organische Verbindung bei der Einwirkung verschiedener chemischen Agentien erleidet, durch gewisse, aus der Erfahrung geschöpfte Gesetze im Voraus festzustellen. So grofs aber auch die Anzahl der Versuche ist, welche in dieser Richtung unternommen worden sind, so kann doch nicht geläugnet werden, dafs es bis jetzt noch keineswegs gelungen ist, den Modus einer Zersetzung mit *absoluter Gewifsheit* vorauszubestimmen; wir haben bis jetzt nur gewisse Anhaltspunkte kennen gelernt, welche uns ein Urtheil über den *wahrscheinlichen Erfolg* eines anzustellenden Versuches gestatten. Wir wissen z. B., dafs durch die Einwirkung des Chlors oder Broms in der Regel eine Anzahl von Wasserstoffaequivalenten substituirt wird, dafs die Phosphorsäure die Elemente des Wassers eliminirt und dafs durch Behandlung mit kaustischem Baryt Kohlenstoff und Sauerstoff in der Form von Kohlensäure aus einer Verbindung abgeschieden wird. Es giebt aber auch eine Menge von Fällen, in denen entweder gar keine oder eine ganz andere Zersetzung erfolgt.

Der Grund dieser Unsicherheit ist vorzugsweise in der Mangelhaftigkeit der Kenntnisse zu suchen, welche wir von der wahren Constitution der organischen Verbindungen besitzen.

Am einfachsten gestalten sich noch die Zersetzungsverhältnisse, wenn sehr energische Agentien unter dem Einflusse hoher Temperaturen auf einen Körper einwirken. In diesen Fällen scheint der Einflufs, welchen die chemische Constitution der zerlegten Verbindung in der Regel auf den Erfolg der Zersetzung

ausübt, mehr und mehr in den Hintergrund zu treten, während sich nur die Verwandschaften der Zersetzungsmittel selbst geltend machen.

Es sind in dieser Beziehung in der neuesten Zeit einige Beobachtungen gemacht worden, welche Beachtung verdienen und im Wesentlichen zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen Veranlassung gegeben haben. Man hat nämlich gefunden, dafs Körper von *gleicher Zusammensetzung aber sehr verschiedener Constitution* unter dem Einflufs starker Agentien sehr häufig *durchaus dieselbe Zersetzung* erleiden.

Eines der merkwürdigsten Beispiele dieser Art ist neuerdings von Cahours beobachtet worden.

Vor mehreren Jahren erhielt nämlich Laurent [1]) durch die Einwirkung gewöhnlicher Salpetersäure auf Esdragonöl eine stickstofffreie Säure, die *Draconsäure*, welche nach der Formel :

$$C_{16}\ H_8\ O_6$$

zusammengesetzt ist.

Schon früher hatte Cahours [2]) auf dieselbe Weise das Anisöl in eine krystallinische Säure, die *Anisinsäure*, verwandelt, für welche er die Formel :

$$C_{16}\ H_7\ O_6$$

aufgestellt hatte.

In Folge einer Discussion zwischen Gerhardt [3]) und Laurent [4]) wurde diese Säure später für identisch mit der Draconsäure erkannt.

Durch Destillation der Dracon- oder Anisinsäure mit einem Ueberschusse von Baryt, entsteht eine farblose Flüssigkeit, welche

[1]) Revue scient. T. X p. 6.

[2]) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. II. p. 274 u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI. S. 66.

[3]) Revue scient. T. X p. 184.

[4]) Daselbst T. X p. 362.

von Laurent *Dracol*, von Cahours *Anisol* genannt worden ist. Sie bildet sich einfach durch Austreten zweier Aequivalente Kohlensäure, welche mit dem Baryt verbunden bleiben :

$$\underbrace{C_{16}\ H_8\ O_6}_{\text{Draconsäure Anisinsäure.}} + 2\ BaO = \underbrace{C_{14}\ H_8\ O_2}_{\text{Dracol Anisol.}} + 2\ (CO_2,\ BaO)$$

Durch die schönen Untersuchungen, welche Cahours*) in der jüngsten Zeit über das Oel der *Gaultheria procumbens* veröffentlicht hat, sind wir mit der Methylverbindung der Salicylsäure bekannt geworden. Diese Verbindung besitzt merkwürdiger Weise dieselbe Zusammensetzung wie die Draconsäure.

$$\underbrace{C_{14}\ H_5\ O_5,\ C_2\ H_3\ O}_{\text{Salicylsaures Methyloxyd.}} = \underbrace{C_{16}\ H_8\ O_6}_{\text{Draconsäure.}}$$

Der Gedanke lag nahe, vergleichungsweise die Einwirkung des Baryts auf diesen Körper zu untersuchen. Dieser Versuch wurde von Cahours angestellt, und es ergab sich, dafs das Oel der Gaultheria procumbens dieselbe Metamorphose erleidet, welche man an der Draconsäure beobachtet hatte.

Die Draconsäure und das salicylsaure Methyloxyd sind zwei Verbindungen, deren Constitution nicht verschiedener gedacht werden kann; nichts desto weniger sehen wir sie unter dem vereinten Einflusse einer hohen Temperatur und der mächtigen Verwandtschaft des Baryts in dieselben Producte zerfallen.

Nach diesem Vorgang schien es nicht uninteressant, die Zersetzungsproducte mit einander zu vergleichen, welche andere *isomere Körper* unter gleichen Umständen liefern, und in der That haben einige in dieser Richtung in dem Laboratorium zu Giefsen angestellte Versuche zu Resultaten geführt, welche der Mittheilung nicht unwerth erscheinen.

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. X p. 327 u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII S. 6.

Bei seiner Untersuchung über die Einwirkung des Kalis auf Indigo, hat Fritzsche*) bekanntlich eine Säure — die *Anthranilsäure* — entdeckt, welche nach der Formel :

$$C_{14}\ H_7\ N\ O_4$$

zusammengesetzt und durch Destillation für sich oder mit Aetzkalk in Anilin und Kohlensäure zerfällt.

$$\underbrace{C_{14}\ H_7\ N\ O_4}_{\text{Anthranilsäure.}} + 2\ CaO = \underbrace{C_{12}\ H_7\ N}_{\text{Anilin.}} + 2\ (CO_2,\ CaO)$$

Forschungen, welche in ganz anderen Gebieten der organischen Chemie angestellt wurden, haben uns neuerdings noch zwei andere Körper kennen gelehrt, deren Zusammensetzung ebenfalls durch die Formel der Anthranilsäure repräsentirt wird.

Einmal nämlich fand Cahours bei seiner Untersuchung über das Gaultheriaöl, dafs sich durch die Einwirkung des Ammoniaks auf salicylsaures Methyloxyd, ein *Amid der Salicylsäure* bildet, welches mit der Anthranilsäure *isomer* ist.

$$\underbrace{C_{14}\ H_5\ O_4,\ Ad}_{\text{Salicylamid.}} = C_{14}\ H_7\ N\ O_4$$

Schon früher hatte Deville**) unter den Destillationsproducten des Tolubalsams einen Kohlenwasserstoff entdeckt, welcher die gröfste Aehnlichkeit mit dem Benzin besitzt. Deville hat diesen Körper *Benzoén* genannt; von Berzelius***) ist neuerdings der Name *Toluin* vorgeschlagen worden. Diese Verbindung, deren Zusammensetzung nach der Analyse von Deville durch die Formel :

$$C_{14}\ H_8$$

ausgedrückt wird, verliert unter dem Einflusse der rauchenden

---

*) Bullet. scient. et St. Pétersb. T. VIII und Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXXIX S. 96.

**) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. III p. 151 und Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIV S. 304.

***) Jahresbericht XXII S. 354.

Salpetersäure analog dem Benzin 1 Aeq. Wasserstoff, an dessen Stelle die Elemente der Untersalpetersäure treten; es bildet sich *Protonitrobenzoén* (*Nitrobenzoenase* Laurent, *Nitrotoluid* Berzelius), welches ebenfalls die Zusammensetzung der Anthranilsäure besitzt.

$$\underbrace{C_{14}\ H_8}_{\text{Benzoén.}} + N\ O_5 + \underbrace{C_{14}\ H_7\ N\ O_4}_{\text{Protonitrobenzoén.}} + HO$$

Was nun zuerst das *Salicylamid* anlangt, so ist hier der Ort einiger Versuche zu gedenken, welche schon früher von Gerhardt angestellt worden sind. Noch ehe das Salicylamid bekannt war, sind von diesem Chemiker die Destillationsproducte des salicylsauren Ammoniaks untersucht worden. Gerhardt *) hatte gehofft, dafs er Anthranilsäure, oder zum wenigsten als Zersetzungsproduct derselben, Anilin erhalten würde.

$$\underbrace{C_{14}\ H_5\ O_5}_{\text{Salicyls.}},\ \underbrace{N\ H_4\ O}_{\text{Ammoniumoxyd.}} = \underbrace{C_{14}\ H_7\ N\ O_4}_{\text{Anthranilsäure.}} + 2\ HO$$

Eine derartige Umbildung würde einige Aehnlichkeit gehabt haben mit dem Uebergang des oxalsauren Ammoniaks in Oxaminsäure. Die Zersetzung erfolgte indessen in einer anderen Weise; das Salz liefs zuerst alles Ammoniak entweichen, alsdann aber erlitt die zurückbleibende Salicylsäure eine Metamorphose, welche bereits schon früher von Cahours bei Gelegenheit seiner Arbeit über das Anisöl vorausgesagt worden war, die Salicylsäure spaltete sich nämlich in Kohlensäure und *Phenylhydrat* (*Phenol*).

$$\underbrace{C_{14}\ H_5\ O_5}_{\text{Salicyls.}},\ \underbrace{N\ H_4\ O}_{\text{Ammoniumoxyd.}} = N\ H_3 + 2\ CO_2 + \underbrace{C_{12}\ H_5\ O + HO}_{\text{Phenylhydrat.}}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dafs sich das Salicylamid in Anilin verwandeln würde, war ungleich gröfser. Betrachtet man in

---

*) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLV. S. 24.

welches sich auf der Oberfläche des Wassers zu einer homogenen Schichte vereinigte. Dieses Oel erwiefs sich bei genauerer Untersuchung als reines *Anilin*.

Es würde uns ein Leichtes gewesen seyn, eine zur Verbrennung hinreichende Menge der auf diesem Weg sich bildenden Basis darzustellen. Allein die Eigenschaften dieses Körpers sind in so hohem Grade charakteristisch, dafs die Analyse füglich unterbleiben konnte.

Das basische Oel, welches wir auf dem angedeuteten Wege gewannen, war in verdünnten Mineral- und Pflanzensäuren leicht löslich und wurde durch Kali aus diesen Lösungen wieder ausgeschieden. In der chlorwasserstoffsauren Lösung des Oels entstand durch Platinchlorid ein prachtvoll gelber, krystallinischer Niederschlag. Beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure erstarrte das Oel alsbald zu weifsen, krystallinischen Salzmassen. Die Lösung dieser Salze färbte Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb. Durch Vermischen mit Chlorkalklösung entstand die charakteristische violettblaue Färbung; den gleichen Effect brachte rauchende Salpetersäure hervor. Eine Auflösung von Chromsäure endlich erzeugte die blaugrüne Fällung, welche Fritzsche als Kennzeichen des Anilins angegeben hat.

Fassen wir alle diese Reactionen zusammen, so steht es über jeden Zweifel erhaben, *dafs das Nitrobenzoén unter dem vereinten Einflusse des Kalks und einer hohen Temperatur dieselbe Metamorphose erleidet, welche man unter gleichen Verhältnissen an der Anthranilsäure beobachtet hat.*

Es wollte uns nicht gelingen, Anilin zu gewinnen, indem wir Nitrobenzoéndämpfe nur durch eine erhitzte Glasröhre leiteten. Ist die Temperatur nicht sehr hoch, so destillirt der Körper unzersetzt über; steigert man alsdann die Wärme, so verbrennt alles zu einem schwarzen Rauch. Dagegen liefs sich die Bildung von Anilin auf's unzweideutigste erkennen, als wir

zur Darstellung einer dem Mitscherlich'schen *Azobenzid* analogen Verbindung das Nitrobenzoën mit einer alkoholischen Kalilösung der Destillation unterwarfen. Das Destillat, welches die rothen Krystalle des Azobenzoëns (?) enthält, färbt sich mit Chlorkalklösung prachtvoll violett.

Die Bildungsweise des Anilins in der angegebenen Weise, deutet vielleicht einen neuen Weg an, um Körper mit basischen Eigenschaften zu erzeugen. Wir beabsichtigen die Destillationsproducte des *Nitrobenzids* und einiger anderer analoger Verbindungen zu untersuchen.

Ueber die Doppelsalze der Weinsteinsäure und Traubensäure mit Kali und Natron, nebst einigen Anfragen über die Kennzeichen der ein- und mehrbasischen Säuren;

von Dr. *R. Fresenius.*

In meiner Abhandlung über die Zusammensetzung und das Verhalten der traubensauren Salze *) führte ich an, dafs es mir nicht gelungen sey, ein Doppelsalz der Traubensäure mit Natron und Kali darzustellen. Ich gründete hierauf, wie auf die Unfähigkeit der Säure, saure Salze mit Basen aus der Barytreihe und Doppelsalze zwischen diesen und Alkalien zu bilden, die Ansicht, dafs die Traubensäure als eine einbasische Säure betrachtet werden müsse und dafs diefs der wesentlichste Unterschied zwischen ihr und der Weinsteinsäure, einer zweibasischen Säure, sey. Inzwischen ist es Mitscherlich **) gelungen, das

---

*) Diese Annal. Bd. XLI Heft 1.

**) Poggend. Annal. LVII. S. 484.

traubensaure Natronkali darzustellen, und dieser Chemiker [1]), sowie Löwig [2]) glauben daher, die Traubensäure eben so wie die Weinsteinsäure als zweibasische Säure betrachten zu müssen.

Durch die Güte des Hrn. Prof. Liebig mit einer neuen und im Verhältnifs zu der, mit welcher ich früher zu arbeiten genöthigt war, sehr reichlichen Menge Traubensäure versehen, war ich im Stande, meine früheren, das fragliche Salz betreffenden Versuche in gröfserem Mafsstabe zu wiederholen und zu berichtigen.

Ich theile im Folgenden zuerst meine neuen Versuche, sodann einige Fragen mit, nach deren Beantwortung die einbasische oder zweibasische Natur der Traubensäure sich von selbst ergiebt.

Da über den Wassergehalt des weinsteinsauren Natronkalis drei verschiedene Ansichten aufgestellt worden sind [3]), so habe ich, um die Frage zur Entscheidung zu bringen, auch von diesem Salze eine ausführliche Untersuchung unternommen und deren Resultate beigefügt.

1. *Traubensaures Natronkali.*

Mitscherlich [4]) führt an, dafs man dieses Salz nur aus einer Auflösung erhalte, in welcher das Kalisalz im Ueberschufs vorhanden sey. Diese Angabe wird durch meine Versuche nicht bestätigt.

a. Von zwei gleichen Theilen einer wässerigen Traubensäurelösung neutralisirte ich den einen genau mit kohlensaurem Natron, den andern mit kohlensaurem Kali, vermischte beide Flüssigkeiten und liefs bei Sommerwärme an der Luft verdunsten.

---

[1]) Mitscherlich, Lehrb. der Chemie, 4te Aufl. Bd. II. S. 157.

[2]) Löwig, Repertor. der org. Chem. 1842.

[3]) Berz. Jahrb. XXXIII S. 327.

[4]) Dess. Lehrb. d. Chem. 4te Aufl. Bd. II p. 159.

b. Saures traubensaures Kali wurde mit Wasser zum Kochen erhitzt, kohlensaures Natron bis zur Neutralisation zugesetzt, die Lösung abgedampft und laugsam erkalten lassen.

c. Eine Lösung bereitet wie in b, wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen.

d. Einer wie in a bereiteten Lösung wurde überschüssiges, neutrales Kalisalz zugesetzt und dieselbe der freiwilligen Verdunstung überlassen.

e. Enthielt eine Lösung wie in a bereitet, mit Zusatz von überschüssigem, neutralem Natronsalz. Sie wurde an der Luft verdunsten lassen.

f. Defsgleichen mit Zusatz von kohlensaurem Natron. Sie wurde durch Verdampfen und Abkühlen krystallisirt.

In allen Fällen erhielt ich vollkommen deutliche und regelmäfsige Krystalle des Doppelsalzes. Diese mannigfach modificirten Versuche stellte ich hauptsächlich in der Absicht an, zu erforschen, warum ich früher bei einem nach b angestellten Versuch das Doppelsalz nicht erhalten habe. Es gelang mir aber nicht, diese Frage zu entscheiden, denn ich erhielt das Doppelsalz auch mit einer kleinen Menge Traubensäure, welche von der zur ersten Arbeit verwendeten Portion mir noch übrig geblieben war, bei zwei nach a und b angestellten Versuchen. — Etwaigem Zweifel, ob die neuverwendete Säure, welche alle Reactionen der Traubensäure zeigte, auch wirklich solche sey, begegnete ich durch eine Bestimmung ihres Wasserverlustes bei 100°.

1,3322 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° 0,1386 Wasser, das ist in 100 Theilen :

				berechnet		gefunden
4 C	=	300,0				
2 H	=	25,0				
5 O	=	500,0				
HO	=	112,5				
aq.	=	112,5	—	10,46	—	10,40
		1030,0.				

Das traubensaure Natronkali stellt ansehnliche, harte, farblose, durchsichtige rhombische Tafeln oder Säulen des ein- und eingliedrigen Systems dar. Nach einer gütigen Bestimmung des Hrn. Prof. Müller sind sie in der Regel durch die vorherschende Endfläche c und die Octaëderflächen o und o′ gebildet. Die Kante zwischen o und o′, sowie die scharfe Kante zwischen c und o′ sind, erstere durch die Fläche a, abgestumpft. — Die Krystalle verwittern an der Luft bei mittlerer Temperatur nicht, in Sommerwärme ganz oberflächlich. Sie lösen sich leicht in Wasser, 1 Theil des wasserfreien Salzes erfordert bei + 6° 2,11 Theile, oder 1 Theil des krystallisirten 1,32 Theile, (8,7535 Lösung hinterliefsen 2,8105 Grm. bei 180° getrockneten Salzes). In heifsem Wasser löst es sich in jedem Verhältnifs. Es kann ohne Zersetzung zu erleiden wiederholt umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle zwischen 90° und 100° zu einer klaren zähen Flüssigkeit, welche zwischen 120° und 150° unter lebhaftem Kochen allmälig trüber wird und alsdann zu einer weifsen festen Masse erstarrt; diese verändert sich nicht bei weiterem Erhitzen, bis sie bei 200° anfängt braun zu werden und bei gelindem Glühen unter Ausgebung des bekannten Geruchs nach verbrennendem Zucker und starkem Aufblähen in kohlehaltiges kohlensaures Natronkali übergeht. Das bei 180 bis 190° getrocknete Salz zieht an der Luft Feuchtigkeit an, nach dem Auflösen zeigt es noch alle Reactionen eines traubensauren Salzes.

Zu den folgenden Analysen wurden lufttrockene Krystalle genommen, deren Pulver zwischen Papier geprefst worden war.

I. 2,8475 Grm. (nach b dargestellten Salzes) verloren bei 185° 0,7140 Wasser.

II. 1,3666 Grm. (nach c dargestellt) verloren bei 185° 0,3485 Wasser.

III. 1,6561 Grm. (nach d dargestellt) verloren bei 185° 0,4225 Wasser, gaben 0,7805 Chlornatrium + Chlorkalium, gaben 1,4279 Kaliumplatinchlorid.

IV. 0,8547 Grm. (aus dem Rest der zur ersten Arbeit verwendeten Traubensäure nach b dargestellt) verloren 0,2157 Wasser.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

			in 100 Theilen:			
		berechnet	gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
$2\overline{R}$ =	1650,00	46,73				
NaO =	390,89	11,07			11,07	
KO =	589,91	16,71			16,66	
8 aq. =	900,00	25,49	25,07	25,50	25,51	25,24
	3530,80	100,00.				

Erhitzt man das traubensaure Natronkali beliebig lange bei 100°, so gelingt es doch nicht, die 25,49 pC. Wasser auszutreiben. Bei einem Versuche waren nach siebenstündigem Erhitzen im Wasserbad erst 22,41 pC. weggegangen; dafs hieran jedoch nur der geschmolzene Zustand der Masse und nicht eine festere Verbindungsweise des letzten Wasseratoms Schuld ist, ersieht man sogleich, wenn man das Salzpulver mit einem Ueberschufs von reinem feinem Sand in's Wasserbad bringt, indem alsdann das gesammte Wasser schon bei zweistündigem Erhitzen entweicht.

Beim Umkrystallisiren einer Portion traubensauren Natronkalis bei einer unter + 8° liegenden Temperatur erhielt ich einmal das Salz mit 6 Aeq. Wasser.

Die so erhaltenen Krystalle gehörten ebenfalls dem ein- und eingliedrigen Systeme an und waren dem Ansehen und Verhalten nach von den zuvor beschriebenen nicht zu unterscheiden.

1,7328 Grm. des wie oben behandelten Salzes verloren bei 180° 0,3437 Wasser.

1,0087 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3540 Wasser, 0,6692 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

				in 100 Theilen		
				berechnet		gefunden
8 C	=	600,00	—	18,15	—	18,09
10 H	=	125,00	—	3,77	—	3,89
16 O	=	1600,00				
Na O	=	390,89				
K O	=	589,91				
		3305,80.				

oder die Formel :

				in 100 Theilen		
				berechnet		gefunden
$2\,\overline{R}$	=	1650,00	—	49,92		
NaO	=	390,89	—	11,83		
KO	=	589,91	—	17,84		
6 aq.	=	675,00	—	20,41	—	19,83
		3305,80.				

2. *Weinsteinsaures Natronkali.*

Die Krystalle des weinsteinsauren Natronkalis gehören dem ein- und einaxigen Systeme an. Da ich im Folgenden zeigen werde, dafs ihr Wassergehalt 8 Aeq. beträgt, also dem des erstbeschriebenen traubensauren Natronkalis gleich ist, so ergiebt sich aus diesem Beispiel, wie diefs de la Provostaye *) an vielen andern gezeigt hat, dafs die Verbindungen der Traubensäure und Weinsäure bei gleichem Wassergehalt nicht isomorph sind.

Das wasserfreie, weinsteinsaure Natronkali löst sich bei + 6° C in 2,62 Theilen Wasser, (12,6804 Lösung hinterliefsen 3,4994 bei 210 — 15° getrockneten Rückstand) es ist also etwas schwerer löslich, als das entsprechende traubensaure Salz. Der kry-

*) Annal. de Chim. et de Phys. III. 129.

stallisirte Tartarus natronatus erfordert 1,70 Theile. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle zwischen 70 und 80° zu einer klaren wasserhellen Flüssigkeit, welche bei 120° in's Kochen kommt. Bei 170 — 180° wird die Masse zäh und die Blasen grofs, nach einiger Zeit fliefst sie klar und ruhig. Bei 190 bis 195° beginnt ein neues Kochen, welches sich erst zwischen 210 — 215° beendigt. Man hat alsdann eine zähe, klare Masse, die auch nach dem Erkalten klar bleibt und Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Bei 220° bräunt sie sich, und bei gelindem Glühen geht sie unter denselben Erscheinungen, wie das traubensaure Doppelsalz, in kohlensaures Natron-Kali über. Der Umstand, dafs das weinsaure Doppelsalz nach dem Austreiben des Wassers eine klare, wasserhelle Masse darstellt, während das traubensaure alsdann weifs und trübe erscheint, läfst beide, abgesehen von sonstigen Kennzeichen, leicht unterscheiden.

Was die Zusammensetzung des krystallisirten weinsauren Natron-Kalis betrifft, so nahm man früher allgemein an, dafs es 10 Aeq. = 29,7 Procent Wasser enthalte.*) Diese Annahme stützte sich auf eine Analyse von Schulze, welche nach unsern heutigen Begriffen sehr ungenau ist.**) In neuerer Zeit wurde der fragliche Wassergehalt von Mitscherlich sowohl, als von Schaffgotsch zu 8 Aeq. oder 25,49 pC. bestimmt***) und zuletzt gaben Dumas und Piria †) denselben zu 7 Aeq. oder 23,03 pC. an.

Meine Versuche bestätigen die von Mitscherlich und Schaffgotsch erhaltenen Resultate vollkommen und geben

*) Vergl. Berzelius, Lehrbuch der Chemie. — Geiger, Handbuch der Pharm. — Döbereiner, pharm. Chem. — Dumas, Traité de Chim. etc.

**) Gmelin, Handb. der theoret. Chemie. 1822. Bd. II. p. 941.

***) Berzelius, Jahresb. XXIII. p. 327.

†) Annal. de Chim. et de Phys. V. 353.

Aufschlufs darüber, woraus der Irrthum von **Dumas** und **Piria** hervorging. Die Versuche wurden mit gut ausgebildeten Krystallen des ganz reinen Doppelsalzes angestellt, welche völlig lufttrocken zerrieben und alsdann zwischen Druckpapier wiederholt geprefst worden waren.

1) 1,2729 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,4959 Wasser und 0,7953 Kohlensäure.

2) 0,9400 Grm. gaben auf gleiche Weise behandelt 0,3682 Wasser und 0,5883 Kohlensäure.

4) 1,3523 Grm. verloren bis 215° erhitzt 0,3419 Wasser, ohne irgend zersetzt worden zu seyn.

4) 1,2797 Grm. verloren bei derselben Temp. 0,3185.

5) 1,154 Grm. gaben verkohlt, mit verdünnter Salzsäure behandelt, abgedampft und geglüht 0,5447 Chlornatrium + Chlorkalium.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

			in 100				
			berechnet		gefunden		
					I.		II.
8 C =	600,00	—	16,99	—	17,04	—	17,07
12 H =	150,00	—	4,28	—	4,32	—	4,35
18 O =	1800,00	—	50,95				
NaO =	390,89	—	11,07				
KO =	589,91	—	16,71				
	3530,80	—	100,00				

oder die Formel :

			in 100				
			berechnet		gefunden		
					III.		IV.
$\bar{T}$ =	1650,00	—	46,73	—	—	—	—
NaO =	390,89	—	11,07	—	—	—	—
KO =	589,91	—	16,71	—	—	—	—
8 aq. =	900,00	—	25,49	—	25,28	—	24,89
	3530,80						

Aus der Analyse 5. ergiebt sich das Atomgewicht = 3529,5.

Dumas und Piria erhielten bei der Verbrennung fast genau dieselben Zahlen, wie die obenstehenden, nämlich 17,1 pC. C und 4,3 pC. H, beim Trocknen 23,0 pC. Wasser. Die Formel $\overline{T}$, NaO, KO + 7 aq. verlangt 17,55 C und 4,02 H. Die gefundenen Zahlen stimmen also besser mit den obigen als mit diesen, wenn gleich der Kohlenstoff allerdings in Dumas und Piria's Analyse ein wenig zu hoch ist, was sich übrigens bei so wasserreichen Verbindungen daraus erklären läfst, dafs die Kohlensäure nicht absolut getrocknet wurde. — Aus dem Umstand, dafs die genannten Chemiker beim Trocknen nur 23 pC. Wasser fanden, ergiebt sich, dafs sie nur eine Temperatur von 180° anwendeten. Denn bis dahin erhitzt, verliert das Doppelsalz in der That nur 7 Aeq. Wasser = 23,03 pC. — wie sich aus folgenden Versuchen ergiebt:

1,3523 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bei 180 — 185° 0,3101 Wasser = 22,93 pC.

1,2797 Grm. verloren bei 185 — 190° 0,3018 Wasser = 23,58 pC.

Man ersieht hieraus, dafs das letzte Aeq. Wasser mit gröfserer Festigkeit zurückgehalten wird, als die übrigen, und jeder Zweifel an diesem Faktum schwindet, wenn man das Doppelsalz mit Sand *innig* gemengt längere Zeit im Wasserbad erhitzt, wodurch nur 7 Aeq. Wasser ausgetrieben werden, während das letzte gebunden bleibt.

Es bleibt nunmehr noch zu besprechen, ob die Traubensäure richtiger als eine einbasische oder als eine zweibasische Säure zu betrachten sey. Diese Frage hängt von der Entscheidung einer andern ab, nämlich der, woran man denn eigentlich die ein- oder mehrbasische Natur einer Säure erkenne.

Ich werde mich im Folgenden zu zeigen bemühen, dafs es nach den bisherigen Erfahrungen unumgänglich nothwendig und

während wir einem Doppelsalz mit Natron und Ammoniumoxyd keine Beweiskraft zuschreiben? Warum nehmen wir demnach das Aeq. der Schwefelsäure nicht doppelt, da doch ihr saures Natronsalz mit Ammoniak gesättigt nicht zwei verschiedene Salze, sondern ein wohlkrystallisirtes Doppelsalz liefert? *)—

Wenn die Traubensäure, da sie doch ein so gut krystallisirtes Doppelsalz mit Natron und Kali bildet, eine zweibasische Säure gleich der Weinsäure ist, wenn demnach im Kalisalz nur ein Atom derselben enthalten ist, wie kommt es, dafs sich dasselbe spaltet, wenn man das saure Kalisalz mit Baryt, Kalk oder Strontian neutralisirt, wie kommt es, dafs sie keine sauren Salze mit diesen Basen und denen der Magnesiareihe bildet? Wenn das Erste wahr wäre, müfste das Zweite Statt finden. —

Wenn $\frac{1}{2}$ Atom Wasser in einem Salz gegen die einbasische Natur einer Säure spricht, wie kommt es, dafs wir das Atomgewicht der Essigsäure nicht verdoppeln, da ihre Stron-

---

*) Ich habe dieses Salz, um über seine Natur bei mir jeden Zweifel zu beseitigen, dargestellt und analysirt, und kann sowohl in Hinsicht seiner physikalischen Eigenschaften, wie seiner Zusammensetzung, die Angaben Riffault's (Annal. de Chim. et de Phys. XX. p. 432) nur bestätigen. Meine analytischen Resultate sind folgende:

1. 1,2707 Grm. lufttrocknes Salz verloren ohne Zersetzung 0,2657 Wasser, hinterliefsen beim Glühen 0,520 schwefelsaures Natron.
2. 0,993 Grm. verloren ohne Zersetzung 0,207 Wasser, hinterliefsen geglüht 0,404 schwefelsaures Natron.
3. 1,300 Grm. gaben 1,740 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

		in 100 berechnet	gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.
NaO	= 390,89	18,01	17,93	17,82	—
NH_4O	= 326,97	15,07	—	—	—
$2SO_3$	= 1002,32	46,18	—	—	46,00
4HO	= 450,00	20,74	20,90	20,84	—
	2170,18	100,00			

tianverbindung, wenn sie über + 15° krystallisirt, die Formel $\overline{A}$, SrO + 2½ aq. mit der Unfähigkeit der Traubensäure in andern Verbindungen die Rolle einer zweibasischen Säure zu spielen, — wie verhält es sich mit der Schwefelsäure, deren erstes Hydrat $SO_3 + \frac{1}{2}$ HO ist? —

Wenn die von Fehling und Cahour's aufgestellten Gründe für die dreibasische Natur der Bernsteinsäure Geltung haben, wenn diese Säure demnach wirklich eine dreibasische Säure ist, wie kommt es, dafs sie weder saure Salze mit Baryt oder Magnesia, noch Doppelsalze mit den Alkalien oder mit diesen und den Basen der Barytreihe bildet; wie kommt es, dafs unter allen von Döpping und Fehling untersuchten Salzen nicht ein einziges ist, in welchem ein Aeq. Säure mit den Oxyden dreier verschiedener Radikale verbunden ist, ein Verhalten, welches doch der Prototyp einer dreibasischen Säure, die gewöhnliche Phosphorsäure, nicht selten zeigt, z. B. im mikrokosmischen Salz (PO_5, NaO, NH_4O, HO)?

Man sieht leicht ein, dafs es nicht schwer wäre, die Zahl solcher Fragen zu vermehren. Ich glaube aber, dafs die angeführten mehr als hinreichend sind, zu beweisen, dafs erst dann Ordnung und Uebereinstimmung in die fragliche Eintheilung kommen kann, wenn die Principien derselben und die praktischen Kennzeichen der Säuren jeder Klasse klarer und bestimmter festgestellt sind, als diefs bisher geschehen. Nichts wird alsdann leichter seyn, als die Entscheidung, ob die Traubensäure eine einbasische oder eine zweibasische Säure ist.

Ueber eine Gasabsonderung der Pflanzen;

von Dr. *H. Hoffmann*.

Durch die wichtigen Aufschlüsse, welche Liebig über die Vegetation der verschiedenen Pflanzen gegeben, hat das Studium der Respiration dieser Geschöpfe ein neues Interesse gewonnen; ich bin dadurch veranlafst worden, weitere Versuche der Art, und zwar über die bisher wenig studirte Classe der Zellenpflanzen, vorzunehmen, deren Resultat ich hier mitzutheilen mir erlaube.

Ich habe bei diesen Versuchen meine Aufmerksamkeit zunächst auf die Quantität der ausgeathmeten Kohlensäure gerichtet, wofür die Gründe weiter unten sich ergeben werden.

Die Methode der Untersuchung anlangend, so brachte ich die Schwämme etc. in der Zeit ihres üppigsten Wachsens, möglichst dicht am Wurzelgewebe abgepflückt, frei von Erde u. dgl., dabei im Uebrigen völlig unverletzt, in ein Becherglas von 3 hessischen Schoppen Inhalt, welches mit einer Glasplatte bedeckt und verkittet wurde. Die einströmende Luft strich durch eine Röhre mit Chlorcalcium und Aetzkali, die ausströmende durch eine bis gegen den Boden herabgehende Röhre über einen Trockenapparat mit Chlorcalcium, sodann in einen doppelten Kaliapparat, den ersten mit Kalilauge, den andern mit trockenem Aetzkali gefüllt, um die verdunstende Feuchtigkeit zu compensiren. Die Differenz der Kaliapparate vor und nach dem Versuche gab die Kohlensäure. Am Ende befand sich ein Adspirator mit einem Krahnen. — Die Versuche wurden sämmtlich in diesem Herbst ausgeführt.

1. *Agaricus detonsus*, *Fries*.

Die Pilze, feucht gewogen = Gram 31,062 (zu 5,8 pC.

festem Rückstand, = Grm. 1,8 trockne Schwämme) hatten über Nacht im Becherglas gestanden, wodurch sich eine bedeutende Menge Kohlensäure ansammelte. Der Versuch (Morgens) dauerte 195 Minuten, während welcher Zeit das Luftvolum des Becherglases etwa 6 Mal gewechselt wurde. Temperatur 15° R. Es ergab sich an Kohlensäure = Grm. 0,165.

Also kommen auf 100 Grm. feuchten Schwamm in 100 Minuten CO_2 = Grm. 0,272,
oder auf (bei etwa 110° C.) getrockneten Schwamm
CO_2 = Grm. 15,111.

2. *Hydnum repandum, L.*

Zwei Abende vorher gesammelt. Der Versuch (Morgens) dauerte 195 Minuten; sonstige Verhältnisse wie bei Nro. 1. Temp. 15°. Gewicht der Schwämme = Grm. 154,3 (zu 30,9 pC. Rückstand = Grm. 47,6). Ergab CO_2 = Grm. 0,099.

Also auf 100 Grm. feuchte S. in 100 Min. CO_2 = Gr. 0,032.
Ditto auf trockene Substanz (wie oben) Gr. 0,067.

3. Dieselben Schwämme, hatten die Nacht über in demselben Gefäfse (verschlossen) gelegen. Versuch Morgens, Gewicht wie oben. Die Beleuchtung wie in den vorigen Fällen, die eines düstern Herbsttages. CO_2 = Grm. 0,889.

Also 100 Grm. feuchte Schwämme in 100 Minuten = Grm. 0,258. CO_2.

Diese auffallende Vermehrung der CO_2 erklärt sich durch die beginnende Zersetzung der Pflanze, so wie durch die Statt gehabte Aufsammlung der Kohlensäure.

4. *Agaricus puniceus, Fries.* Wächst frei an der Sonne. Ein sehr wässriger, schnell faulender und dabei viel Ammoniak entwickelnder Schwamm; am vorhergehenden Abende gepflückt; Versuch Morgens, Dauer 360 Minuten; Gewicht der Schwämme = Grm. 202,3 (zu 9,8 pC. Rückstand = Grm. 19,8). Beleuch-

tung wie oben. Temp. 15°. Ergab an CO_2 = Grm. 0,117.

Also 100 Grm. feuchte S. in 100 M. = CO_2 Grm. 0,015.

dto. trocken = CO_2 Grm. 0,078.

5. *Dieselben Schwämme*, hatten seit dem letzten Versuch, am vorherigen Tag, im offnen Becherglas gelegen. Versuch Morgens, Dauer 285 Minuten. Temp. 9°. Licht und Gewicht wie oben. CO_2 = Grm. 0,080.

Also 100 Grm. feuchte S. in 100 M. = CO_2 Grm. 0,013

dto. trocken = Grm. 0,065.

5. *Russula emetica.* Seit $2\frac{1}{2}$ Tagen gepflückt, von gutem Aussehen, doch etwas angefressen; waren fast ausgewachsen. Versuch Morgens, Dauer 165 Minuten, Licht hell, während etwa 1 Stunde schwacher Sonnenschein. Temp. wie oben. Gewicht = Grm. 112,4 (zu 12,7 pC. trockner Substanz = Grm. 14,274.) CO_2 = Grm. 0,060.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,032.

dto. trocken = Grm. 0,224.

7. *Agaricus nitens, Batsch*, (wächst an Rainen). Fast ausgewachsen, ein sehr feuchter Pilz, vor 16 Stunden gepflückt. Versuch Morgens, Dauer 135 Minuten, Beleuchtung hell, ohne Sonnenschein. Gewicht = Grm. 138,7 (zu 12,07 Rückstand = Grm. 16,6.) Temp. 12°. CO_2 = Grm. 0,078.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,042.

trocken = Grm. 0,253.

8. *Dieselben Schwämme*, hatten den Tag über unbedeckt im Becherglas gestanden. Versuch Abends, im Dunkeln, Dauer 120 Minuten. Quantität der gewechselten Luft sehr nahe der am Morgen gleich. Temp. 12°. Gewicht wie bei 7. CO_2 = Grm. 0,030.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,016.

Ergiebt für die Zeit der Lichteinwirkung, bei gleicher Temperatur, ein Plus von Kohlensäure.

9. *Dieselben Schwämme*, am folgenden Abend. Haben das Ansehen beginnender Zersetzung, ungeachtet der niedern Temperatur, welcher sie, wie alle übrigen, stets ausgesetzt waren. Versuch Abends, Dauer 90 Minuten, Licht fehlte. Temp. und Gewicht wie oben. CO_2 = Grm. 0,075.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,059.

Ergiebt ein Plus von CO_2 (auf Rechnung der Fäulnifs vgl. unten.).

10. Cantharellus cibarius. Vor etwa 14 Stunden gepflückt. Versuch gegen Mittag, Dauer 135 Minuten, Gewicht = Grm. 93,6. (zu 14,8 pC. Rückstand = Grm. 13,8.) CO_2 = Grm. 0,022.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,017.

trocken = Grm. 0,123.

11. Dieselbe Species. Mehrere Tage alt, in einer Blechbüchse anscheinend völlig frisch erhalten. Versuch Mittags, Dauer 185 Minuten, Beleuchtung hell, ohne Sonne. Temp. 10° R. Gewicht = Grm. 124,3. CO_2 = Grm. 0,075.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,032.

12. Dieselben Schwämme, wie bei 11. Versuch an demselben Tage, Abends im Dunkeln. Gewicht wie dort. CO_2 = Grm. 0,019. Dauer 130 Minuten.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 . Grm. 0,012.

Ergiebt ein Minus von CO_2 gegen den Versuch bei Tageslicht.

13. Dieselben Schwämme, am folgenden Tag. Versuch Morgens bei schwachem Sonnenschein, (10. October). Dauer 120 Minuten. Temp. 8°. Gewicht wie oben. CO_2 = Grm. 0,030.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,020.

Ergiebt ein Plus für die Einwirkung des Lichts.

13. Boletus luteus, L. An Waldrändern. Vor etwa 24 Stunden gepflückt, indefs ganz gut erhalten, die meisten ziemlich jung. Versuch gegen Mittag, bei Regenwetter, Dauer 90 Min.

Temp. 10°. Gewicht = Grm. 129,1 (zu 6,6 pC. Rückstand = Grm. 8,5).

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,032.

trocken = Grm. 0,376.

15. *Dieselben Schwämme*, an demselben Tage, hatten mittlerweile unbedeckt gestanden. Versuch in der Dämmerung, Dauer 80 Minuten, Gewicht wie vorhin. CO_2 = Grm. 0,053.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,051.

Die Differenz erklärt sich aus dem hier Statt gehabten häufigeren Wechsel des Luftvolums innerhalb des Becherglases.

16. *Lycoperdon coelatum, Bull.* Wächst an sonnigen Rainen. Die Schwämme waren vor zwei Tagen gepflückt, auf dem Durchschnitt noch rein weifs, die Haut unverletzt. Versuch Morgens, schwaches Tageslicht, Dauer 90 Minuten, Gewicht = Grm. 73,1 (zu 7,4 pC. Rückstand = Grm. 5,4).

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,006.

trocken = Grm. 0,111.

17. *Dieselben Schwämme*, hatten unbedeckt gelegen; am folgenden Tag. — Bei diesem und allen folgenden Versuchen wurde ein stets gleiches Luftvolum gewechselt, wefshalb sich dieselben zu genauen Vergleichungen eignen.

Hierauf war bei den vorigen Versuchen im Allgemeinen weniger geachtet worden. — Versuch Mittags, düsteres Tageslicht; das während des Versuches hindurchgegangene Luftvolum entsprach $9\frac{1}{2}$ Schoppen, also $3\frac{1}{6}$ Mal dem Volum des leeren Becherglases. Gewicht wie oben. Dauer 140 Minuten. CO_2 = Grm. 0,008.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,009.

18. *Dieselben Schwämme*, wie vorher, an demselben Tage. Die Reife der Schwämme ist bereits merklich vorgeschritten, die äufsere Hülle fängt an zu bersten. Versuch Nachmittags, Dauer 150 Minuten, Gewicht wie oben. CO_2 = Grm. 0,014.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,013.

19. Agaricus virgineus, Pers. Auf sonnigen Rainen; frisch, vor etwa 8 Stunden gepflückt; am Strunk etwas verletzt durch das Abpflücken. Versuch bei Nacht, Dauer 135 Minuten, Gewicht = Grm. 99,6 (zu 6,1 pC. Rückstand = Grm. 5,87.) CO_2 = Grm. 0,020.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,014.

trocken = Grm. 0,238.

20. Dieselben Schwämme, am folgenden Morgen. Versuch im hellen Sonnenschein, Dauer 120 Minuten, Temp. im Schatten 10°, Gewicht wie oben. CO_2 = Grm. 0,028.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm, 0,023

trocken = Grm. 0,391,

Ergibt ein Plus für den Sonnenschein.

21. Agaricus spectabilis, Fr. Vor 12 Stunden gepflückt. Wächst im gebrochenen Licht, im Wald. Versuch Morgens, bei schwachem Sonnenschein, Dauer 105 Minuten, Gewicht = Grm. 182,8 (zu 8,5 pC. Rückstand = Grm. 15,5) CO_2 = Grm. 0,043.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,022

trocken = Grm. 0,142.

22. Dieselben Schwämme, an demselben Tage. Lagen in der Zwischenzeit offen im Glase. Versuch Abends, im Dunkeln. Dauer 125 Minuten, Gewicht wie oben. CO_2 = Grm. 0,040.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,017.

Ergibt ein Plus für den Sonnenschein.

23. Agaricus muscarius, L. Vor etwa 16 Stunden gepflückt, sehr gesund von Aussehen. Wächst im Wald. Versuch Morgens, bei düsterem Tageslicht, Dauer 115 Minuten. Temp. 11°. Gewicht : Grm. 116,5 (zu 5,0 pC. Rückstand = Grm. 5,82.) CO_2 = Grm. 0,039.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,029

trocken = Grm. 0,498.

24. *Dieselben Schwämme*, hatten bis zum Abend unbedeckt gestanden, Versuch im Dunkeln, an demselben Tage. Dauer 107 Minuten, Gewicht wie oben. CO_2 = Grm. 0,035.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,027.

25. *Dieselben Schwämme.* Versuch am folgenden Morgen, bei schwachem Sonnenschein, Dauer 120 Minuten, Gewicht wie oben. CO_2 = Grm. 0,049.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,035.

26. *Dieselben Schwämme.* Versuch am Abend desselben Tages, wie 25. Dauer 120 Minuten, Gewicht wie oben. CO_2 = Grm. 0,030.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,020.

Es ergibt sich aus dem Mitgetheilten, dafs die Quantität der Kohlensäure, welche von den Pilzen ausgeathmet wird, an und für sich sehr bedeutend ist, (ein Frosch athmet auf 100 Grm. Frosch in 100 Minuten 0,02, eine Katze 0,26, eine Taube 0,48 Kohlensäure aus); dafs sie durch die höhere Reife des Pilzes, besonders aber durch das Sonnenlicht, im Gegensatz zur völligen Dunkelheit, bedeutend zunimmt, während bei den Gefäfspflanzen die Sonne gerade umgekehrt die Quantität der Kohlensäure vermindert.

Versuche mit grünen Pflanzen.

27. *Hypnum triquetrum*, *L.* Seit 16 Stunden gepflückt. Mit der Scheere wurde der obere, grüne Theil, welcher zum Versuch diente, von dem unteren, zum Theil abgestorbenen, getrennt. Versuch Morgens, bei etwas Sonnenschein, Dauer 100 Minuten, Temp. 9° im Schatten, Gewicht = Grm. 20,0 (zu 40,9 pC. Rückstand = Grm. 8,2). CO_2 = Grm. 0,042.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,210.

trocken = Grm. 2,561.

28. Dasselbe Moos, hatte den Tag über unbedeckt gestanden, Versuch Abends, im Dunkeln, Dauer 130 Minuten, Temp. wie oben. Gewicht ebenso. CO_2 = Grm. 0,022.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,084

trocken = Grm. 1,024.

Ergibt ein Plus für die Zeit des Sonnenscheins.

29. Hypnum tamariscinum. Hatte mehrere Tage lang im Blechkasten gelegen und war gut erhalten. Uebrigens wie oben; Versuch Morgens bei hellem Sonnenschein, Dauer 115 Minuten. Gewicht = Grm. 12,0. CO_2 = Grm. 0,012.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2. Grm. 0,087.

30. Dasselbe Moos, hatte den Tag über unbedeckt gestanden. Versuch Abends an demselben Tag, 139 Minuten, Gewicht wie oben. CO_2 = Grm. 0,011.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,066.

Ergibt ein Plus für die Einwirkung des Sonnenlichts. Diefs Moos war weit weniger wasserhaltig, als No. 27. Die Moose scheinen sich den Schwämmen ähnlich zu verhalten.

Gefäfspflanzen.

31. Euphorbia Peplus, L. Völlig frisch erhalten, am Nodus vitalis abgeschnitten, sonst aber unversehrt, und in das Becherglas gebracht. Versuch Morgens, sehr düstere Beleuchtung, Regenwetter. Dauer 130 Minuten, Gewicht = Grm. 19,5. CO_2 = Grm. 0,014.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 0,059.

32. Urtica urens, L. Völlig frisch, abgeschnitten, im Uebrigen unversehrt, wie oben. Versuch Morgens, sehr wenig Sonnenschein, Dauer 130 Minuten, Temp. 10°, Gewicht = Grm. 22,2 (zu 17,5 pC. Rückstand = Grm. 3,885). CO_2 = Grm. 0,014.

Also 100 Grm. in 100 M. feucht = CO_2 Grm. 0,048
trocken = Grm. 1,236.

33. Dieselben Pflanzen, blieben bis zum Abend unbedeckt stehen. Versuch Abends im Dunkeln, Dauer 175 Minuten. CO_2 = Grm. 0,042.

Also 100 Grm. in 100 M. — feucht = CO_2 Grm. 0,108. Ergibt ein Minus für den Sonnenschein.

34. Cichorium endivia, L. Salat. Ein oberer Blätterbüschel, völlig frisch abgeschnitten, verklebte an der Wunde bald durch ausgeflossnen Latex. Versuch im hellen Sonnenschein, der vorzugsweise die Unterfläche der Blätter traf, Morgens, Dauer 90 Minuten. Gewicht = Grm. 62,0 (zu 9,2 pC. Rückstand = Grm. 5,704). CO_2 = Grm. 0,013.

Also 100 Grm. in 100 M. — feucht = CO_2 Grm. 0,023
trocken = Grm. 0,403.

35. Dieselben Pflanzen, hatten vor dem Versuch einige Zeit offen gestanden. Versuch desselben Abends, im Dunkeln, Dauer 125 Minuten, Gewicht wie oben. CO_2 = Grm. 0,080.

Also 100 Grm. in 100 M. — feucht = CO_2 Grm. 0,103. Es ergibt sich hieraus ein Minus für die Zeit des Sonnenscheins.

Aus dieser Beobachtung scheint sich von Neuem zu ergeben, dafs die Vegetationsbedingungen der Zellenpflanzen, der grünen sowohl wie der andern, von denen der Gefäfspflanzen sehr abweichen.

Betrachtet man im Allgemeinen die Stellung der Parasiten im Pflanzenreiche, so findet man entweder solche, welche sich von den unveränderten, guten Säften anderer Pflanzen (und Thiere) nähren; man hält sie für Schaden bringend. Hierher die Misteln, Riemenblumen, Hypocisten etc.; oder aber sie leben auf und von den Ueberbleibseln früherer Vegetation, im Humus, auf modernder Borke, und hierher gehören die meisten

Pilze, Moose und Flechten. Man hält sie für Anzeichen, nicht Ursache, von schlechtem Zustand der Säfte etc.

Es fällt in die Augen, dafs diefs Verhältnifs demjenigen entspricht, welches bei den Thieren, die 2 Hauptabtheilungen der Raubthiere repräsentiren, Aasfresser und solche, welche frisches Fleisch verzehren. Ihr Verhältnifs zu den producirenden, übrigen Thieren ist dasselbe, wie das der Parasiten zu den andern Pflanzen, welche die einfacheren Bestandtheile der Luft, des Bodens in immer zusammengesetztere Formen umbilden, um sofort den anders organisirten Pflanzen Nahrung und Leben zu gewähren; sey es schon bei ihrem eigenen Leben, sey es erst nach ihrem Absterben. — Wir erkennen hier wieder die wunderbaren Mittel, wodurch die unendliche Masse von Lebensformen, deren Darstellung der Hauptzweck der Natur zu seyn scheint, sich im Gleichgewichte zu erhalten vermögen. —

Ich brauche kaum mehr hinzuzufügen, dafs die Kohlensäure in obigem Betreff besonders entscheidend ist, und diefs um so mehr seyn mufs, so lange uns die näheren Nahrungsmittel der Pflanzen nicht genauer bekannt sind, sowohl die der Mutterpflanzen, als der Schmarotzer. Pflanzen, welche aus einfacheren Stoffen, aus Kohlensäure und Wasser z. B., ihre Gewebe bilden, athmen unter Einflufs der Sonne Sauerstoff aus, die Kohle und der Wasserstoff bleiben in der Pflanze zurück. Pflanzen dagegen, denen fertige Nahrungsstoffe, und in andern Fällen vielleicht auch humusartige Substanzen zur Nahrung dienen sollen, müssen sich hierin natürlich entgegengesetzt verhalten, sie müssen Kohlensäure abscheiden. Selbst die Organe zur Sauerstoffabscheidung fehlen ihnen, sie sind meist ohne Chlorophyll, oder haben zwar eine grüne Farbe, die indefs schon dem Anschein nach merklich differirt.

Stellt man die gleichartigen Fälle in obiger Versuchsreihe zusammen, indem man von jeder Species der untersuchten Schwämme einen Versuch, und zwar bei Tageslicht, herauswählt,

so ergiebt sich, dafs der *Wassergehalt* ohne Einflufs auf die Quantiät der entwickelten Kohlensäure ist.

Es zeigt sich nach den Versuchen keine constante Differenz zwischen den Schwämmen, welche im Sonnenschein wachsen, und denjenigen, welche im gebrochenen Licht der Wälder gedeihen.

Der Einwurf, dafs anfangende Zersetzung den wesentlichsten Grund der Kohlensäureentwickelung abgebe, widerlegt sich theils durch das Aussehen und die Beschaffenheit der angewandten Schwämme, theils dadurch, dafs nicht gleichmäfsig mit dem Zeitpunkt des Abpflückens der Schwämme die Kohlensäuremenge zu- oder abnimmt, auch nicht, wenn man dabei den Wassergehalt der Schwämme, als ein Fäulnifs begünstigendes Moment, in Anschlag bringt (vgl. Versuch 6 u. 7; 14 u. 16; 4 u. 21 etc.)

Ebensowenig zeigt die Temperatur einen constanten Einflufs, indem bei gleicher Temperatur und verschiedener Beleuchtung dieselbe Species verschiedene Mengen Gas lieferte, wie bei 6 u. 7 u. s. w.

Ueber Parietin, einen gelben Farbstoff, und über die anorganischen Bestandtheile der Flechten;

von Dr. med. *R. D. Thomson*,

Lehrer der praktischen Chemie an der Universität Glasgow.

(Gelesen vor der Philosophical Society of Glasgow am 29. Nov. 1843.)

In der vorliegenden Abhandlung beabsichtige ich 1) zu zeigen, dafs die Pflanzen, welche man unter dem Namen Flechten begreift, im Gegensatze zu der gewöhnlichen Annahme an-

organischer Stoffe als Nahrung bedürfen, welche sie von der Stelle hernehmen müssen, auf welcher sie wachsen; 2) Eigenschaften und Zusammensetzung des gelben Farbstoffes zu beschreiben, welchen die gelbe Mauerflechte liefert und seine Anwendbarkeit als Reagens auf Alkalien nachzuweisen.

Obgleich die Chemiker mit verschiedenen gelben Farbstoffen bekannt sind, so sind doch bis jetzt nur wenige im reinen Zustande dargestellt und analysirt worden. Diefs erklärt sich hinreichend aus dem Umstande, dafs diese Stoffe nur mit Schwierigkeit in demselben Zustande erhalten werden können, in welchem sie in den Pflanzen existiren, aus welchen man sie darstellte. Das Hindernifs liegt in der Leichtigkeit, mit welcher sie sich mit dem Sauerstoff verbinden, wodurch sie in Körper von geringerer Schönheit umgewandelt werden, welche keine Neigung zum Krystallisiren haben. Die gelben Farbstoffe, welche bis jetzt analysirt worden sind, stammen von verschiedenen Theilen der Phanerogamen, besonders von der Wurzel und der Blüthe. Der Stoff, welcher den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ausmacht, wird von einer anderen Pflanzenklasse erhalten, von den Flechten nämlich, welche gleichfalls einige wichtige, färbende Materien liefern. Die Griechen bezeichneten mit λειχὴν eine Hautkrankheit; sie gaben denselben Namen einigen Pflanzen, welchen die Kraft zugeschrieben wurde, diese Hautausschläge zu heilen.

Dioscorides erwähnt (Mat. Med. B. IV c. 48), dafs die Flechte, welche die Steine überzieht und sich, wie Jedermann weifs, an die rauhen Theile der Felsen anhängt, von manchen Leuten Bryon genannt worden und bei der Behandlung von Blutflüssen und Entzündungen von Nutzen sey. Plinius gebraucht ebenfalls den Ausdruck Lichen, da er aber von einer Pflanze spricht, welche auf Felsgrund wachse und aus breiter Wurzel einen kleinen Stengel mit einem einzigen Blatte treibe, so leuchtet ein, dafs sich seine Angabe auf eine Art Hepatica

beziehe. (Hist. Nat. B. XXVII c. 4.) Galen erwähnt die Flechten gleichfalls unter den Heilmitteln bei der Behandlung von Hautkrankheiten. Die modernen Botaniker bis zu einer vergleichungsweisen neueren Periode, scheinen diese Pflanzenklasse übersehen zu haben, wenn wir einen Schlufs ziehen dürfen aus dem Verzeichnifs englischer Pflanzen von John Roy, dessen zweite Auflage im Jahr 1677 veröffentlicht wurde. In diesem Werke beschreibt der berühmte Verfasser acht Pflanzenspecies, aus welchen er jedoch nur drei als wahre Flechten bezeichnete, die übrigen zählt er zu den nahverwandten Stämmen der Algen und Hepaticaarten. In Hookers brittischer Flora, welche 1833 herauskam, werden 39 Flechtengenera und 420 Species beschrieben, welche in den drei Königreichen gefunden werden. Es ist wohlbekannt, dafs viele derselben sehr kräftige Farbstoffe liefern.

Die Flechte, von welcher der Farbstoff stammt, den ich sogleich beschreiben will und für welchen ich den Namen *Parietin* vorschlage, wird sehr häufig auf Mauern und Bäumen angetroffen. Es ist die Parmelia parietina, von welcher Hooker angiebt, sie sey kreisförmig, hochgelb, die Lappen strahlich angedrückt, abgerundet, gekerbt und gekräuselt, im Centrum körnig, unterhalb blasser und faserig, die Fruchthalter tief orangegelb, concav mit ungetheiltem Rand. Die glänzend gelbe Farbe der Flechte ist ein hinlängliches Anzeichen von der Gegenwart eines Farbstoffes; über die Intensität der Farbe würde man jedoch beim blofsen Ansehen der Pflanze kaum ein richtiges Urtheil fällen.

Anorganische Bestandtheile der Flechten.

Sir William Hooker giebt an, man finde bei den Flechten bisweilen unvollkommene Wurzeln gebildelt, welche jedoch mehr den Zweck hätten, die Pflanze in dem Boden zu befestigen, als ihr Nahrung zuzuführen, welche ihr sämmtlich aus der Luft geboten zu werden scheine. (English Flora vol. V. part. I

p. 129.) Durchsucht man die Schriften andrer Botaniker, so finden wir das Vorkommen anorganischer Stoffe in den Flechten nur in wenigen Fällen erwähnt, wodurch die ziemlich sonderbare Meinung hervorgerufen worden zu seyn scheint, dafs anorganische Bestandtheile für die Constitution der Flechten keineswegs erforderlich seyen. Oxalsaurer Kalk war allerdings in einigen Flechtenarten beobachtet worden, allein diese wurden als Ausnahme betrachtet. Ich war daher keineswegs auf das bemerkenswerthe Resultat vorbereitet, welches die Analyse der Parmelia geliefert hat.

In einem meiner ersten Versuche gaben 50 Grain der Pflanze, welche auf den Glimmerschieferfelsen von Dunson auf der Westküste von Schottland gewachsen war, nach sorgfältigem Waschen, Trocknen und Glühen 3,4 Grain anorganischer Bestandtheile, in einem zweiten Versuche lieferten 40 Grain sorgfältig gewaschen und auf dieselbe Weise verbrannt, 2,7 Grain Rückstand; bei einem dritten Versuche wurde der obere Theil der Verästelungen der Flechte mit besonderer Sorgfalt gesammelt, 7 Grain dieser Theile, welche den Boden niemals berührt hatten, gaben nach dem Waschen und Einäschern 0,47 Grain eines der Form der Flechte entsprechenden Skelettes, welches aus Kieselsäure, Eisen und phosphorsauren Salzen bestand.

Ich beschreibe diese im Kleinen angestellten Versuche mit besonderer Sorgfalt, weil ich es bei Anwendung gröfserer Mengen aufserordentlich schwierig fand, die fremden Theile zu entfernen, welche den auf Felsen wachsenden Flechten stets in beträchtlicher Menge anhängen.

Die oben angeführten Versuche entsprechen folgenden Aschenprocenten:

I.		II.		III.
6,8	—	6,75	—	6,71.

Eine andere Bestimmung, bei welcher ebenfalls nur die oberen Spitzen angewendet worden, lieferte einen Aschengehalt

von 5 pC., in welcher phosphorsaure Thonerde ein vorherrschender Bestandtheil war. In allen diesen Versuchen behielt die Asche die Gestalt der Flechten, als ob die anorganischen Stoffe das Skelett bildeten, auf welchem die organische Materie befestigt ist. In einigen Fällen brauste die Asche bei Säurezusatz nur schwach, einmal jedoch war eine grofse Masse von kohlensaurem Kalk vorhanden. Wurde die Asche mit Wasser digerirt, so löste sich ein Theil davon auf, die Lösung gab, mit Chlorbarium versetzt, einen weifsen Niederschlag, welcher sich nur theilweise in Salpetersäure löste. Wurde der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und das saure Filtrat mit Ammoniak übersättigt, so entstand ein flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Baryt. Eine alkoholische Lösung von Platin zeigte nicht die Gegenwart von Alkalien an. Salpetersaures Silberoxyd gab einen, theilweise in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs die löslichen Salze schwefelsaures und phosphorsaures Natron, sowie Kochsalz waren. — Der in Wasser unlösliche Theil wurde durch Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure beinah weifs und hinterliefs einen griesigen Rückstand, welcher als Kieselsäure erkannt wurde. Die salzsaure Lösung wurde von kaustischem Ammoniak reichlich gefällt; der erhaltene Niederschlag war theilweise in Aetznatron löslich und bestand aus Eisenoxyd und phosphorsaurem Eisenoxyd, Kalk und Thonerde.

Die quantitativen Resultate, welche ich bei der Analyse zweier Sorten erhielt, sind folgende:

	I.		II.
Kieselsäure	68,46	—	64,62
Lösliche Salze, bestehend aus schwefelsaurem und phosphorsaurem Natron und Chlornatrium	0,75	—	—
Thonerde und phosphorsaure Thonerde .	—	—	0,83
Eisenoxyd, phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaurer Kalk	22,04	—	34,55
Kohlensaurer Kalk	8,75	—	—
	100,00	—	100,00.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dafs die Flechten derselben Mineralsubstanzen als Nahrung bedürfen, wie andere Pflanzen, die Quantität derselben ist sogar noch gröfser als bei Pflanzen höherer Ordnung; sie nähert sich der Menge, welche die Seegewächse enthalten. Dieser grofse Gehalt an anorganischen Bestandtheilen reiht sich den übrigen äufserlichen Merkmalen an, welche einen Zusammenhang zwischen den Flechten und Algen andeuten.

Es war nun interessant, zu erfahren, ob andere Flechten analoge Resultate liefern würden. Zu dem Ende wurden verschiedene Species der Analyse unterworfen; in der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengefafst :

	Procente				
	Asche		Lösliche Salze		Unlösliche Salze
Cladonia rangiferina . . .	12,47	—	9,75	—	2,71
Scyphophorus pyxidatus . .	6,09	—	—	—	—
„ bellidiflorus .	1,18	—	0,59	—	0,59
Ramalina scopulorum . . .	4,18	—	0,33	—	3,84
Parmelia omphalodes . . .	8,12	—	0,33	—	7,79
„ saxatilis	6,91				
„ parietina	6,75				
Cetraria Islandica	1,84				

Bei der Analyse der Aschen stellten sich ähnliche Resultate heraus, wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Um mich darüber aufzuklären, ob die anorganischen Bestandtheile in irgend einer Weise von den Felsen abhängig seyen, auf welchen die Flechten gewachsen waren, so wurde eine Quantität Parmelia saxatilis, von dem Stamme einer Aesche, und zwar von einer 10 Fufs über dem Boden befindlichen Stelle, gesammelt; sie lieferte nach der Verbrennung etwa 7 pC. Asche, welche aus Eisenoxyd und den phosphorsauren Salzen des Eisenoxyds, des Kalks und der Thonerde bestand.

Eine Quantität Parmelia saxatilis von den Uferfelsen von Loch Venachar (wo diese Flechte, sowie in den schottischen Hochlanden im Allgemeinen gebraucht wird, um wollenen Stoffe mittelst einer Allaunbeize eine schöne Purpurfarbe zu ertheilen) gab nach der Verbrennung 3,9 pC. Asche, eine Thatsache, welche, wie viele andere meiner Beobachtungen, darthun, dafs der Gehalt an anorganischen Bestandtheilen in den Flechten in hohem Grade wechselt. Diese Behauptung kann ohne Bedenken auch auf die organischen Bestandtheile ausgedehnt werden.

Es wurde schon vor längerer Zeit beobachtet, dafs die Flechten wesentlich zum Processe der Zersetzung von Felsen beitrugen, da sie die ersten Pflanzen sind, welche den nackten Felsen kleiden, um einen Humus für höhere Pflanzen zu bilden. Die vorstehenden Versuche machen es einleuchtend, dafs die Flechten fähig sind, diesen Boden hervorzubringen, indem sie dem Felsen, auf welchem sie befestigt sind, die zu ihrem Gedeihen und dem einer höheren Pflanzengattung nöthigen Bestandtheile entziehen. Sie können daher als Hervorbringer von Dünger, oder als Zubereiter der Stoffe betrachtet werden, deren die Pflanzen zu ihrem Unterhalte bedürfen.

Wo man sich die Flechten in Massen zu verschaffen vermag, was in Bezug auf die Rennthierflechte, welche an unseren Sümpfen so häufig ist, wohl öfters vorkommen mag, kann man sie mit grofsem Vortheil als Dünger benutzen, da sie mit Ausnahme der Seepflanzen einen höhern Gehalt an anorganischen Stoffen als alle anderen Pflanzen haben. Die folgende Tabelle enthält meine Analysen dreier Holzarten : Lima-, Sapan- und Campecheholz, aus welchen man abnehmen wird, dafs die Menge der darin enthaltenen Salze viel geringer, als in vielen Flechten ist :

	Limaholz.	Sapanholz.	Campecheholz.
Organische Stoffe	971,255	987,083	971,400
Kieselerde und Sand	1,800		7,800
Kochsalz		0,517	0,129
Phosphorsaures und schwefelsaures Natron	2,000	0,850	1,371
Phosphorsaurer Kalk	0,725		1,021
Kohlensaurer Kalk	24,140	11,650	18,279
	1000,000	1000,000	1000,000

Der relative Gehalt an anorganischen Stoffen in verschiedenen Pflanzenklassen wird durch die folgende Tabelle deutlich, in welcher die Zusammensetzung der Pflanzen in 100 Theilen ausgedrückt ist :

	Lima.	Sapan.	Flechten.	Algen.
Organische Substanz	971,25	987,08	932,5	762
Anorganische Substanz	28,75	12,92	67,5	238.

In dieser Tabelle legte ich für die Flechten die Zusammensetzung der gelben Parmelia und für die Algen das Resultat der Analyse des Riesentanges vom Cap Horn, welchen mir Dr. Joseph Hooker verschafft hatte, zu Grunde. 490 Gran dieser Pflanze lieferten bei der Verbrennung 116,7 Asche, gleich 23,8 pC.

Die Zuführung der anorganischen Substanz in die Substanz der Bäume und Flechten kann also nur durch das untere Ende und die Oberfläche derjenigen Theile geschehen, welche mit der Quelle dieses eigenthümlichen Unterhaltsmittels des vegetabilischen Lebens unmittelbar in Berührung sind, während selbst in dem Falle, dafs der Zusammenhang, welchen wir immer zwischen den Seetangen und irgend einem festen felsigen Lager stattfinden sehen, nach einigen Physiologen diesen ungeheuern Bewohnern der Südsee nur dazu dient, sie an einem Orte bleibend zurückzuhalten, und sie ihre Nahrung nur aus der Flüssigkeit ziehen.

Ob dieses nun wahr oder nicht wahr ist, so bleibt doch gewifs, dafs das Wasser des Oceans fähig ist, alle die anorganischen Bestandtheile zu liefern, mit welchen diese Pflanzen versehen sind. Bäume und Flechten haben keine solche salzreiche Atmosphäre, aus welcher sie ihre Nahrung herleiten könnten. Für ihre anorganische Nahrung müssen sie auf den Boden angewiesen bleiben, auf welchem sie wachsen; denn da die Flechten, wie aus den in dieser Abhandlung mitgetheilten Thatsachen hervorgeht, sicher verschiedene Arten anorganischer Substanzen enthalten, so dringt sich uns unvermeidlich der Schlufs auf, dafs diese Pflanzengattungen nicht allein von der Atmosphäre ernährt werden, welcher einige Botaniker bisher die Nahrungsquellen derselben zuschrieben, sondern dafs sie auch fähig sind, den Felsen und Bäumen, über deren Oberflächen diese Pflanzengattung so ausgebreitet vertheilt ist, anorganische Stoffe zu entziehen.

Darstellung des Parietins.

Wenn man die gelbe Parmelia einer Digestion in kaltem Alkohol von 0,840 spec. Gewicht unterwirft, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, augenscheinlich durch die Lösung des gelben Farbstoffes der Flechte. Durch gelindes Kochen wird die Flüssigkeit dunkler; wenn eine hinreichende Menge Alkohol angewandt wurde und man die Flüssigkeit der freiwilligen Verdampfung überläfst, so setzt sich der Farbstoff an den Seiten des Gefäfses in Gestalt feiner gelber Nadeln, bisweilen einen Viertel Zoll lang, ab. Die Proben der Flechten, aus welchen die beschriebenen Krystalle extrahirt wurden, hatte ich von einer trocknen, in einiger Entfernung von der See gelegenen Mauer erhalten.

Um sich den Farbstoff der gelben Parmelia zu verschaffen, ist es gut, die Flechte bei einer gemäfsigten Temperatur zu trocknen. Diese Beobachtung ist besonders anwendbar auf Seeproben, welche viel saftiger als diejenigen sind, welche man

sich von dem inneren Lande verschafft hat. Durch diese Vorsicht wird der Alkohol, ohne heftiges oder lange fortgesetztes Kochen, den Farbstoff viel vollkommener ausziehen. Das reinste Product würde man wahrscheinlich erhalten, wenn man das Wasser der Flechte so viel als möglich durch Trocknen in einem Trockenapparate entfernte und alsdann mit kaltem Alkohol digerirte. Die Menge von Flechten, die mir jedoch zu Gebote stand, gestattete mir bisher nicht, die Extraction auf diesem Wege vorzunehmen. Ich habe angegeben, dafs der Farbstoff in Gestalt von Nadeln erhalten würde, gewöhnlich aber fällt er beim Erkalten der alkoholischen Lösung in Gestalt glänzender gelber Blättchen aus derselben nieder. Die Art, auf welche er leicht erhalten werden kann, ist die, dafs man die Flechten wenige Minuten gelinde mit Alkohol kocht, dann abfiltrirt und frischen Alkohol zusetzt, bis der Farbstoff gänzlich aufgenommen zu seyn scheint. Kaum ist die Flüssigkeit durch die Filter gegangen, so setzen sich auch schon die glänzenden Blättchen von Parietin ab. Wenn man versucht, dieselben durch Wiederauflösen in Alkohol zu reinigen, so findet man, dafs sich nur ein Theil auflöst, und dafs das Abgesetzte aus der alkoholischen Lösung, anstatt den Glanz der zuerst erhaltenen Substanz zu zeigen, sich als ein bräunlich-gelbes Pulver darstellt.

Zusammensetzung des Parietins.

Das Product der zweiten Lösung in Alkohol lieferte, bei 100° C. getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, folgende Resultate :

3,16 Grain gaben 7,376 CO_2
1,410 HO *).

*) H = 12,5.

Diefs entspricht :

		Versuch	berechnet					
Kohlenstoff	2,0116	63,65	40	At.	63,82	40	At.	62,51
Wasserstoff	0,1566	4,95	16	»	4,25	16	»	4,16
Sauerstoff	0,9918	31,40	15	»	31,93	16	»	33,33
	3,1600	100,00			100,00.			

Da aus dem vorstehenden Resultate hervorzugehen schien, dafs das Parietin durch den Versuch, es in Alkohol wieder aufzulösen, seine Eigenschaften veränderte, so liefs ich das Parietin, nachdem es durch Alkohol aus den Flechten extrahirt worden war, nach dem Filtriren der Lösung durch das Erkalten absetzen. Ich brachte es alsdann auf ein Filter, trocknete es auf einem Ziegel und digerirte es in heifsem Alkohol, um fettige oder harzige Substanzen zu entfernen, mit welchen es verunreinigt seyn konnte; man kann zu demselben Zwecke auch Aether anwenden. Der so zubereitete Farbstoff wurde bei 100° C. getrocknet und dann analysirt.

2,96 Grain lieferten, mit schwarzem Kupferoxyd verbrannt :

7,15 Grain CO_2
1,294 » HO.

Diefs entspricht :

	gefunden		berechnet		
Kohlenstoff	1,9500	65,87	9	Atome	65,85
Wasserstoff	0,1437	4,85	4	»	4,87
Sauerstoff	0,8663	29,28	3	»	29,28
	2,9600	100,00			100,00.

Die diesem entsprechende Formel würde seyn $C_9 H_4 O_3$; wir können in dem vorliegenden Falle es als das Oxyd eines sauerstofffreien Oels betrachten und seine berechnete Zusammensetzung würde seyn :

Kohlenstoff	40	Atome	65,21
Wasserstoff	16	»	4,34
Sauerstoff	14	»	30,45
			100,00,

und die Formel :

$$C_{40}\ H_{18}\ O_{14},$$

in welcher wir eine Oxydationsstufe eines Oeles ausgedrückt haben, das denjenigen ähnlich ist, welche wir in der stufenweisen Bildung der Harze aus den Oelen, welche ihre Basis auszumachen scheinen, antreffen. Betrachten wir nun das Parietin als analog einem von einem Oele abstammenden Harze, so können wir die vorstehenden Analysen folgendermafsen zusammenstellen :

Parietinöl (hypothetisch)	$C_{40}\ H_{18}$
Parietin	$C_{40}\ H_{18}\ O_{14}$
Parietinoxyd	$C_{80}\ H_{16}\ O_{18}$.

Parietin als ein Reactionsmittel auf Alkalien.

Die Wirkung der Reagentien auf Parietin ist auffallend. Eine ungemein geringe Menge dieser Substanz ist im Stande, seine gelbe Farbe einer grofsen Menge Alkohol mitzutheilen, und diese Lösung ist für die Einwirkung der Reagentien sehr empfindlich. Wenn zu einer solchen Lösung ein oder zwei Tropfen Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure zugesetzt werden, so wird die derselben durch das Parietin mitgetheilte gelbe Farbe bedeutend erhöht, und selbst eine sehr geringe Menge (viel geringer als die erwähnte) wird eine merkliche Veränderung hervorbringen. Wenn die Lösung stark ist, so bringt der Zusatz einer Säure einen gelben Niederschlag hervor. Tröpfelt man kaustisches Ammoniak in der geringsten Menge in eine Parietinlösung, oder bringt es mittelst eines Stabes in dieselbe, so wird die gelbe Farbe augenblicklich prächtig roth, fast purpurfarben. Dasselbe Resultat erhält man durch kaustisches Kali, kaustischen Baryt, kohlensaures Natron, kaustischen Kalk etc. Die aufserordentliche Empfindlichkeit des Parietins im Nachweisen der Alkalien räth die Benutzung des-

selben im Laboratorium an. Eine alkoholische Lösung kann zum Gebrauche aufbewahrt werden, und das Zusetzen von einem oder zwei Tropfen dieser Lösung zu einer beträchtlichen Menge einer alkalischen Flüssigkeit bringt augenblicklich eine Röthung hervor; oder man kann den Versuch umdrehen, indem man wenige Tropfen der alkoholischen Lösung in ein Probeglas bringt und einen oder zwei Tropfen der alkalischen Lösung zusetzt. Die alkoholische Lösung kann einfach durch Digestion der Flechten in kaltem Alkohol von 0,840 specifischem Gewicht dargestellt werden; denn ich habe gefunden, dafs eine geringe Menge Flechten an eine grofse Menge Alkohol eine Farbe abgiebt, welche intensiv genug ist, um als ein sehr empfindliches Reagens auf Alkalien zu dienen. Da ich bemerkte, dafs die alkoholische Lösung dem Filter, welches ich zum Reinigen der zuerst dargestellten Lösung gebraucht hatte, eine stark gelbe Farbe mittheilte, so schnitt ich dasselbe zu Reactionspapieren und fand, dafs sie, wenn sie gut mit der Lösung getränkt waren, wenn überhaupt, doch nur sehr unbedeutend weniger empfindlich als Curcumapapier bei der Nachweisung von Ammoniak waren. Probepapier kann man sich sogleich, wenn man wünscht Ammoniak nachzuweisen, aus der alkoholischen Lösung darstellen, indem man ein Stückchen Papier in die alkoholische Lösung eintaucht und es dann in feuchtem Zustande den ammoniakalischen Dämpfen aussetzt. Die gelbe Farbe wird dann augenblicklich in eine purpurrothe umgewandelt, welche viel deutlicher ist als die Farbe, welche bei seit längerer Zeit dargestelltem Curcumapapier unter ähnlichen Umständen zum Vorschein kommt und welche schmutzig braun ist. Eine der hauptsächlichsten, bis jetzt noch nicht erwähnten Empfehlungen der Flüssigkeit bildet der Umstand, dafs sie sich aufbewahren läfst, ohne dem Verderben ausgesetzt zu seyn, während die Reactionspapiere, welche so häufig empfohlen werden und, frisch

dargestellt, auch wirklich ein ungemein empfindliches Prüfungsmittel abgeben, nach und nach durch das Aufbewahren ihren Werth verlieren.

Es geht hieraus hervor, dafs das frisch bereitete das beste Probepapier ist; die beste Quelle zur Darstellung desselben ist aber die, aus welcher die färbende Substanz am schnellsten in wirksamem Zustande dargestellt werden kann. Die Beobachtungen, welche über das Parietin in Bezug auf seine färbenden Kräfte angestellt wurden, genügen, zu zeigen, dafs man sich desselben mit Vortheil zu den empfindlichsten Proben, zu welchen Curcuma angewandt wird, bedienen kann. Parietin wird jedoch durch Säuren nicht verändert; die natürliche gelbe Farbe wird blofs glänzender, während bei der Curcuma, welche ein blaues und gelbes färbendes Princip enthält, das erstere durch Säuren geröthet und das letztere durch Alkalien in Braun verwandelt wird. Feuchtes gelbes Parietinpapier auf der andern Seite wird, frisch bereitet, durch Berührung mit Ammoniak oder andern Alkalien roth oder purpurfarben; wenn die Bereitung längere Zeit her ist, röthlich-braun. Die übrigen Reactionen auf Parietin sind einfach. Die alkoholische Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd und andere Metallsalze gelb gefällt. Eine Lösung von Eisenchlorid macht die Farbe viel dunkler. Die Niederschläge mit Silber und Blei habe ich wegen der geringen Menge Parietin, welche mir zu Gebote stand, nicht analysirt.

Erst noch vor Kurzem extrahirte Dr. Gumprecht ein gelbes Oel aus der Flechte, jedoch in so geringer Menge, dafs es nicht möglich war, es zu untersuchen. Bei meinen eigenen Versuchen fand ich immer, dafs sich der Farbstoff verflüchtigte, wenn die Flechte erhitzt wurde, und dafs sie, kurz bevor sie Feuer fing, stark gelbe Dämpfe aufsteigen liefs.

Durch das freiwillige Verdampfen des Alkohols, mit wel-

chem der Farbstoff ausgezogen worden war, habe ich mir auch eine ziemliche Quantität Zucker in krystallinischen Körnern verschafft.

Bemerkung. Seit die vorstehende Abhandlung veröffentlicht worden ist und bevor ich mir eine hinreichende Menge der vorerwähnten gelben Nadeln zur Analyse verschaffen konnte, wurden dieselben in Giefsen von Rochleder und Heldt *) untersucht und aus C_{40} H_{16} O_{12} bestehend gefunden, so dafs wir nun folgende Oxydationsstufen haben :

Parietinöl	C_{40} H_{16}
Parietinsäure	C_{40} H_{16} O_{12}
Parietin	C_{40} H_{16} O_{14}
Parietinoxyd	C_{40} H_{16} O_{16}.

Ich habe in der Squamaria elegans (durch Dr. Joseph Hooker von Cockburn Island, in 64° südl. Breite liegend, gebracht und durch ihn als »die südlichste Pflanze« bezeichnet) Parietin gefunden, eine Thatsache, welche die Ansicht von Griffith bestätigt, dafs viele der gefärbten Flechten, wie Lecanora vitellina und concolor, Squamaria murorum, elegans etc., wahrscheinlich mit der Parmelia parietina eine und dieselbe Pflanze, nur unter verschiedenen Umständen, sind, da alle diese Pflanzen ihre Farbe der Anwesenheit des Parietins zu verdanken scheinen.

---

*) Diese Annal. Bd. XLVIII S. 1.

Ueber die Titansäure;
von *H. Rose.*

(Verhandlungen der Königl. Preufs. Akademie der Wissenschaften in Berlin; Bericht über die Sitzung der physikalisch-mathematischen Klasse am 4. März 1844.)

Die Titansäure kann von zwei Modificationen erhalten werden, welche hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Reagentien Aehnlichkeit mit den beiden Modificationen des Zinnoxyds haben, auf welche Berzelius schon vor sehr langer Zeit aufmerksam gemacht hat.

Wird die Titansäure aus ihren Auflösungen vermittelst Ammoniak gefällt, so ist sie sowohl im feuchten Zustande, als auch nach dem Trocknen in verdünnten Säuren löslich; die Auflösung kann mit kaltem Wasser verdünnt werden, ohne dafs sie sich trübt. Aber zur vollständigen Löslichkeit ist es nothwendig, dafs die gefällte Titansäure mit kaltem Wasser ausgesüfst, und dafs auch beim Trocknen keine erhöhte Temperatur angewandt werde. Hat man diese Vorsichtsmafsregeln nicht beobachtet, so ist die Auflösung der Titansäure in Chlorwasserstoffsäure mehr oder weniger opalisirend.

Da bei der Behandlung des Titanchlorids mit Wasser eine bedeutende Wärme entsteht, so ist die Auflösung desselben trübe. Läfst man hingegen das Titanchlorid so allmälig sich im Wasser auflösen, dafs jede Temperaturerhöhung dabei vermieden wird, so erhält man eine klare Auflösung.

Die durch Ammoniak gefällte Titansäure ist nach dem Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure Titansäurehydrat. Aber aufser Wasser enthält sie auch nach dem sorgfältigsten Auswaschen mit kaltem Wasser noch Ammoniak, freilich in geringer Menge. Es entweicht gemeinschaftlich mit den Wasser-

dämpfen beim Glühen. Bei einem Versuche wurde die Menge desselben zu 1,62 pC. bestimmt.

Bei den mannigfaltig wiederholten Versuchen, die Menge des Wassers im Titansäurehydrat zu bestimmen, konnten keine übereinstimmende Resultate erhalten werden. Es wurden 11,35, 12,41, 12,67 und 12,81 pC. Wasser erhalten, wenn die Titansäure über Schwefelsäure im luftleeren Raume so lange getrocknet worden war, bis sie nicht mehr an Gewicht verlor; hingegen 15,00, 16.37 und 18,52 pC., wenn das Trocknen ohne Hülfe der Luftpumpe blofs über Schwefelsäure Statt gefunden hatte. Von diesem Wassergehalte müssen indessen noch 2,47 pC. Ammoniumoxyd (1,62 pC. Ammoniak entsprechend) abgezogen werden. Das Titansäurehydrat besteht daher aus 2,47 Ammoniumoxyd, aus 9,84 Wasser und 87,69 Titansäure.

Das Wasser enthält 8,75, die Titansäure 34,82 Th. Sauerstoff, letztere also viermal so viel Sauerstoff als das Wasser ($2\ddot{Ti}+\dot{H}$).

Wird das Titansäurehydrat beim Ausschlufs der Luft erhitzt, so wird es etwas schwärzlich, was vielleicht einer anfangenden Reduction zuzuschreiben ist, die durch den Ammoniakgehalt hervorgebracht wird. Beim Zutritt der Luft geglüht, wird das Hydrat bräunlich, und die Stücke zeigen einen ziemlich starken Glanz.

Die mit Ammoniak gefällte Titansäure zeigt beim Glühen eine Feuererscheinung. Dieselbe ist um so schwächer, je mehr die gefällte Titansäure mit heifsem Wasser ausgesüfst worden ist. Sie findet Statt, wenn auch die Titansäure beim Auschlufs der Luft und in einer sauerstofffreien Atmosphäre, wie z. B. in Wasserstoffgas, geglüht wird. Bisweilen, wenn die Titansäure lange, aber nicht bis zum Glühen, erhitzt worden war, findet beim nachherigen Glühen keine Feuererscheinung Statt.

Nach dem Glühen ist die mit Ammoniak gefällte Titansäure

nicht mehr in verdünnten Säuren löslich; nur durch Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure löst sie sich auf

Die Titansäure wird bekanntlich aus ihrer Auflösung in Säuren nach Verdünnung mit Wasser durchs Kochen gefällt. Diefs findet Statt sowohl bei der Auflösung des Titansäurehydrats in verdünnten Säuren, als auch bei der Auflösung der geglühten Titansäure in concentrirter Schwefelsäure, oder nach dem Schmelzen derselben mit zweifach schwefelsaurem Kali und Auflösung der geschmolzenen Masse, so wie auch bei der in Säuren bewirkten Auflösung von titansaurem Alkali, durch Schmelzung irgend einer Modification der Titansäure mit feuerbeständigem kohlensauren Alkali erhalten, und bei der Auflösung des Titanchlorids in Wasser; denn alle diese Auflösungen enthalten dieselbe Modification der Titansäure. Die Ausscheidung der Titansäure, welche in der Auflösung in Säuren als Base enthalten ist, erfolgt, indem sie durch das Wasser, das in diesem Falle als eine stärkere Base auftritt, gefällt wird. Derselbe Erfolg, der bei der Fällung des Wismuth-, Antimon- und Quecksilberoxyds in der Kälte Statt findet, zeigt sich bei der Titansäure, dem Eisenoxyd und andern schwachen Basen erst beim Kochen.

Aus der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure wird die Titansäure durchs Kochen nicht vollständig gefällt. Wohl aber geschieht diefs, wie diefes auch schon Berzelius vor längerer Zeit bemerkt hat, wenn sie in Schwefelsäure aufgelöst ist, und die Auflösung verdünnt angewandt wird. Es gehört aber ein sehr anhaltendes Kochen dazu, um die Titansäure gänzlich zu fällen. Eine solche gefällte Titansäure läfst sich mit reinem Wasser, auch mit heifsem vollständig aussüfsen, ohne dabei milchicht durchs Filtrum zu gehen, was bekanntlich bei der durchs Kochen aus der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit erhaltenen im hohen Grade der Fall ist.

Die durchs Kochen aus ihren Auflösungen gefällte Titansäure unterscheidet sich wesentlich von der durch Ammoniak

niedergeschlagenen. Sie hat ihre leichte Löslichkeit in Säuren verloren, ähnelt dadurch der geglühten Titansäure, und ist wie diese besonders nur durchs Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure löslich.

Die durch Ammoniak gefällte Titansäure hat mit der Modification des Zinnoxyds hinsichtlich der leichten Auflöslichkeit in verdünnten Säuren Aehnlichkeit, welche aus der Auflösung des Zinnchlorids in Wasser durch Ammoniak niedergeschlagen worden ist, während die durchs Kochen gefällte Titansäure mit dem Zinnoxyd verglichen werden kann, welches durch Oxydirung des Zinns vermittelst Salpetersäure erhalten worden ist, indem diefs wie jene in verdünnten Säuren sich nicht auflöst.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Modificationen der Titansäure zeigt sich auch bei und nach dem Glühen beider. Die durchs Kochen gefällte Titansäure zeigt bei dem Glühen keine Feuererscheinung und bleibt weifs. Erhitzt erscheint sie zwar citronengelb, wird aber bei dem Erkalten wiederum weifs, die durch Ammoniak gefällte Säure hingegen erscheint nach dem Glühen immer bräunlich, und diese bräunliche Farbe ist ihr wesentlich. Sie ist bald mehr, bald weniger dunkel, wie diefs weiter unten ausführlicher wird erörtert werden.

Es kommen in der Natur mehrere krystallisirte Mineralien vor, die aus reiner Titansäure bestehen, unwesentlich verunreinigt mit kleinen Mengen von Eisenoxyd, bisweilen, jedoch selten, kleine Mengen von Manganoxyd enthaltend. Es ist interessant, die Eigenschaften der verschiedenen Modificationen der in der Natur vorkommenden Titansäure unter einander und mit denen der künstlich dargestellten Säure zu vergleichen.

I. *Rutil.* — Von allen in der Natur vorkommenden Modificationen der Titansäure ist der Rutil bei weitem die häufigste. Er ist immer von röthlich brauner Farbe, und diese Farbe ist ihm, wie der künstlich bereiteten, durch Ammoniak gefällten und geglühten Titansäure eigenthümlich, und rührt nicht von

einem Eisengehalte her. Er verändert seine Farbe durch heftiges Glühen selbst im Porcellanofen nicht, auch nicht wenn er in einer Atmosphäre von Sauerstoff geglüht wird. Er ist wie die künstlich bereitete geglühte Titansäure in Säuren unlöslich, nur concentrirte Schwefelsäure löst ihn beim Erhitzen auf, wenn er vorher zum feinsten Pulver gebracht worden ist. Leichter noch als durch Schwefelsäure wird er durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser gelöst.

Durch neuere Versuche habe ich mich wiederum überzeugt dafs der Rutil nur aus Titansäure bestehe. Ich fand die Menge des Eisenoxyds in verschiedenen Abänderungen zu einem oder etwas mehr als einem Procent.

Von allen Modificationen der in der Natur vorkommenden Titansäure ist der Rutil die schwerste. Das specifische Gewicht des Rutils wird nach allen Bestimmungen ziemlich übereinstimmend angegeben, ein Beweis, dafs die verschiedenen Abänderungen desselben von gleicher Beschaffenheit sind. Man hat es zwischen 4,240 bis 4,291 gefunden.

Ich fand dasselbe bei einem Versuche 4,255; in Pulver 4,253; bei einem andern Versuche 4,239. Durch Glühen, selbst nicht durch die Hitze des Porcellanofens, verändert sich der Rutil weder im absoluten noch im specifischen Gewichte.

II. *Brookit.* — Dieses Mineral ist von Soret entdeckt, von Levy aber benannt und ausführlich beschrieben worden. Es unterscheidet sich zwar wesentlich durch seine Krystallform, welche zwei und zweigliedrig ist, vom Rutil, aber hinsichtlich der Farbe und des Glanzes kommt es mit ihm überein. Wie dieser ist er in Säuren unlöslich, und wird nur durch concentrirte Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali und nachheriger Behandlung mit Wasser gelöst.

Der Brookit ist noch nicht analysirt worden. Man weifs blofs, dafs er ein titanhaltiges Mineral sey. Ich habe zur Unter-

suchung ausgezeichete Krystalle vom Snowdon in Wales durch Hrn. Brooke aus London erhalten. Später bekam ich durch den Mineralienhändler Hrn. Kranz Krystalle des Brookits, die nicht durzhscheinend und von dunklerer Farbe waren.

Ich habe den Brookit auf mannigfaltige Weise untersucht und gefunden, dafs er nur aus Titansäure besteht, gemengt mit einer ähnlichen Menge von Eisenoxyd wie im Rutil. Ich erhielt bei einer Untersuchung 1,41 pC. Eisenoxyd. Wird die Titansäure des Brookits mit Kohle gemengt, und das Gemenge einem Strome von Chlorgas bei Rothglühhitze ausgesetzt, so erhält man flüssiges Titanchlorid, wie aus der Titansäure des Rutils und des Titaneisens.

Der Brookit unterscheidet sich indessen, aufser durch die Krystallform, auch durch das specifische Gewicht vom Rutil. Er ist etwas leichter als dieser.

Ich fand dasselbe bei den durchscheinenden Krystallen bei einer Wägung 4,131, bei einer andern 4,128. Bei den undurchsichtigen Krystallen fand ich es etwas höher, nämlich 4,167 und 4,165.

Wird der Brookit geglüht, so wird sein specifisches Gewicht erhöht, während das absolute Gewicht fast unverändert bleibt. Nach einem Glühen von $^3/_4$ Stunden über der Spirituslampe war dasselbe 4,192; dem Kohlenfeuer und selbst der Hitze des Porzellanofens ausgesetzt, wurde dasselbe nicht mehr verändert, ja selbst nur zu 4,173 befunden. Zu diesen Versuchen konnten nicht die durchscheinenden, sondern nur die undurchsichtigen Krystalle angewandt werden, weil jene zu Analysen verbraucht worden waren, ehe sie zu diesen Versuchen dienen konnten, und selbst von den undurchsichtigen Krystallen konnte nur eine zu kleine Menge zur Bestimmung des specifischen Gewichtes angewandt werden, so dafs nicht die sichern Resultate, wie bei gröfsern Quantitäten erreicht werden konnten. Es ist aber wahrscheinlich, dafs die durchscheinenden Krystalle

des Brookits durch Erhitzung ein noch höheres, dem Rutil ähnliches specifisches Gewicht erhalten hätten.

III. *Anatas*. — Der Anatas ist zuerst von Vauquelin untersucht worden, der in ihm anfänglich ein neues Metall vermuthete, sich darauf aber überzeugte, dafs seine chemische Eigenschaften mit denen des Rutils vollkommen übereinstimmen.

Die grofse Seltenheit des Minerals und die Schwierigkeit, sich zur Analyse hinreichende Mengen zu verschaffen, hat die Chemiker verhindert, die Untersuchungen von Vauquelin zu wiederholen. Man begnügte sich, durch Löthrohrversuche die von ihm gefundenen Resultate zu bestätigen.

Der Anatas kommt verschieden gefärbt vor, er findet sich weifs oder gelblich, nelkenbraun und auch bläulich. Wegen letzterer Farbe, welche bekanntlich auch die Titansäure den Flüssen vor dem Löthrohre in der innern Flamme mittheilt, hat man bisweilen den Anatas für eine niedrigere Oxydationsstufe des Titans, als es die Titansäure ist, gehalten. Diefs ist aber nicht der Fall, denn glüht man den Anatas beim Zntritt der Luft etwas stark, so wird er gelb, ohne an Gewicht zuzunehmen. Man kann im Gegentheil bisweilen eine, wiewohl höchst geringe Abnahme des Gewichts nach sehr starkem Glühen bemerken. Wenn daher der blaue Anatas seine Farbe einem Titanoxyde verdankt, so mufs die Menge desselben ganz aufserordentlich unbedeutend seyn.— Das Pulver von jedem Anatas ist immer weifs, es wird wie das der Titansäure beim Erhitzen gelb, aber beim Erkalten wiederum weifs.

Das Pulver des Anatas hat vollkommen alle Eigenschaften der geglühten Titansäure. Es ist unlöslich in Säuren, aufser in concentrirter Schwefelsäure durchs Erhitzen, so wie durchs Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali und nachheriger Behandlung mit Wasser.

Ich habe sowohl den Anatas von Bourg d'Oisan, als auch besonders den von Brasilien untersucht; aber vergebens

darin nach andern Bestandtheilen gesucht, sondern nur Titansäure darin gefunden mit allen Eigenschaften wie die des Rutils und des Brookits, auch wie in diesem mit Eisenoxyd verunreinigt; nur ist die Menge desselben noch geringer, als im Rutil und im Brookit. In einem sehr reinen Anatas von Brasilien, der von allem anhängenden Eisenoxyd durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure gereinigt worden war, fand ich nur 0,25 pC. Eisenoxyd.

Wird die Titansäure des Anatas mit Kohle gemengt, und das Gemenge einem Strome von Chlorgas bei Rothglühhitze ausgesetzt, so erhält man flüssiges Titanchlorid.

Die Krystallformen des Anatas und des Rutils ähneln sich zwar in so fern, als sie beide zu dem viergliedrigen Systeme gehören, aber die Octaëder beider lassen sich bekanntlich nicht auf einander zurückführen.

Das specifische Gewicht des Anatas ist geringer, als das des Rutils, und selbst auch als das des Brookits. Es wird zwischen 3,82 und 3,857 angegeben, nur Breithaupt giebt es zu 3,75 an.

Ich habe mir zu wenig von dem Anatas von Bourg d'Oisan verschaffen können, um das specifische Gewicht desselben zu bestimmen. In gröfseren Quantitäten ist der von Brasilien zu erhalten, wo er auf Quarz aufgewachsen vorkommt; aber wenn auch von diesem nur einigermafsen hinreichende Mengen zur Untersuchung angewandt werden sollen, so wird dieselbe überaus kostbar. Ich habe die Versuche zu zwei verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Mengen angestellt, aber, wie man sehen wird, mit gleichem Erfolge. Zu beiden Versuchen habe ich nur Quantitäten von etwas mehr als 1½ Grm. anwenden können, Quantitäten, die man freilich für eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichts für unzureichend halten müfste. Die Versuche sind aber mit der möglichsten Genauigkeit angestellt und oft wiederholt.

Bei den früheren Versuchen wurden 1,696 Grm. des brasilianischen Anatas in Krystallen angewandt. Ich fand das specifische Gewicht desselben 3,8899; als Pulver war dasselbe 3,912.

Das Pulver wurde einer Rothglühhitze in einem Kohlenfeuer ausgesetzt. Das Gewicht verminderte sich dadurch um 0,0005 Grm.; das weifse Pulver war dadurch schwach bräunlich geworden, und an den Rändern etwas zusammengesintert. — Das specifische Gewicht des geglühten Pulvers war 4,196.

Das geglühte Pulver wurde darauf einer starken Weifsglühhitze, durch Coaks hervorgebracht, ausgesetzt. Das Gewicht veränderte sich dadurch nicht, das Pulver war aber stärker zusammengesintert; das specifische Gewicht war 4,284.

Bei dem zweiten, weit später angestellten Versuche wurden 1,554 Grm. des brasilianischen Anatas angewandt. Das specifische Gewicht desselben in Krystallen fand ich in zwei Versuchen 3,927 und 3,917.

Die Krystalle wurden während 3/4 Stunden einer Rothglühhitze über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge ausgesetzt. Das specifische Gewicht der geglühten Krystalle war in zwei Versuchen 4,117 und 4,125.

Sie wurden darauf während 3 Stunden einer starken Rothglühhitze zwischen Holzkohlen ausgesetzt. Sie hatten dadurch keine Gewichtsveränderung erlitten, die Farbe derselben aber war etwas dunkler geworden, und es zeigten sich einige wenige schwärzlich bläuliche Stellen. Das specifische Gewicht war in zwei Versuchen 4,166 und 4,161.

Bei genauer Besichtigung fand sich, dafs die schwärzlich blauen Stellen des geglühten Anatas, welche erst beim Glühen hervorgetreten und beim nicht geglühten Mineral nicht zu bemerken waren, von einer fremdartigen quarzigen Substanz, in welcher der Anatas eingesprengt war, herrührten. Das Fremd-

artige wurde vollständig getrennt; das specifische Gewicht fand sich nun in zwei Versuchen 4,233 und 4,251.

Wurde dieser Anatas darauf der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, so veränderte er sich weder im absoluten, noch im specifischen Gewichte. Er war nur dadurch brauner geworden, und hatte einen stärkeren Glanz erhalten.

Der geglühte Anatas hatte übrigens die Krystallform des nicht geglühten behalten, und bildete daher Afterkrystalle von demselben.

Rutil, Brookit und Anatas sind also drei ausgezeichnet deutlich krystallisirte Körper, die bei gleicher chemischer Zusammensetzung ganz verschiedene Krystallformen besitzen, von denen die eine nicht von der andern abgeleitet werden kann. Es ist diefs das erste Beispiel einer entschiedenen Trimorphie bei ganz gleich zusammengesetzten Körpern. Dafs isomorphe Körper trimorph seyn können, davon hat man schon ein Beispiel am Kalkspath, Arragonit und Barytocalcit gehabt.

Wir haben gesehen, dafs die drei trimorphen Körper sich wesentlich durch ihr specifisches Gewicht von einander unterscheiden; aber auch dafs durch Erhöhung der Temperatur das specifische Gewicht vergröfsert werden könne.

Rutil hat von den drei Substanzen das höchste specifische Gewicht. Dasselbe wird nicht verändert, wenn er lange einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt wird.

Brookit hat ein niedrigeres specifisches Gewicht als Rutil. Wird derselbe einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so vermehrt sich dasselbe, und erreicht wahrscheinlich bei sehr reinen Stücken das des Rutils.

Anatas hat von den drei trimorphen Körpern das leichteste specifische Gewicht. Durch erhöhte Temperatur vergröfsert sich dasselbe, nimmt zuerst das des Brookits an, und erreicht endlich durch länger anhaltende und mehr erhöhte Temperatur das des Rutils.

Wir können also annehmen, dafs durch erhöhte Temperatur Brookit sich in Rutil verwandle, so wie dafs Anatas durch Erhöhung der Temperatur in Brookit und endlich in Rutil übergehe, freilich in allen Fällen mit Beibehaltung der Form, also unter Bildung von Afterkrystallen.

Dieselben merkwürdigen Veränderungen, welche die verschiedenen Arten der in der Natur vorkommenden Titansäure durch Erhöhung der Temperatur erleiden, finden auch unter ähnlichen Umständen bei der künstlich bereiteten Statt.

Wird Titansäure durch Ammoniak gefällt, die Fällung ganz vollkommen ausgesüfst, getrocknet und dann durch eine Spirituslampe möglichst kurze Zeit schwach geglüht, so hat sie das specifische Gewicht des Anatas.

Verschiedene Quantitäten von ganz reiner Titansäure zeigten bei dieser Behandlung, als Mengen von 4 bis 5 Grm. angewandt wurden, folgende specifische Gewichte:

1) 3,892 bis 3,899
2) 3,913 — 3,918
3) 3,924 — 3,927
4) 3,9297 — 3,934
5) 3,954 — 3,965

Diese specifischen Gewichte stimmen mit denen des Anatas überein. Die letzte Menge hatte defshalb ein höheres specifisches Gewicht als die andern, weil sie vielleicht stärker oder vielmehr länger als die andern Quantitäten geglüht worden war. Sie war zu einer Zeit bereitet worden, als ich den Einflufs der erhöhten Temperatur auf das specifisehe Gewicht der Titansäure noch nicht kannte.

Hier ist noch zu bemerken, dafs ich in früheren Zeiten eine Titansäure durch Fällung mit Ammoniak bereitet hatte, die ein noch niedrigeres Gewicht als Anatas zeigte, und zwar:

1) 3,660 bis 4,655
2) 3,6598 „ 3,655

Diese Titansäure war, wie ich glaube, vollkommen rein. Da sie aber schon vor sehr langer Zeit bereitet und zu andern Versuchen verbraucht worden war, so kann ich nicht bestimmen, bis zu welchem Grade sie vor dem Wägen erhitzt worden war. Es ist also vielleicht möglich, dafs es bei der künstlich bereiteten Titansäure eine Modification giebt, die ein noch niedrigeres specifisches Gewicht als Anatas hat.

Wird die Titansäure mit dem specifischen Gewichte des Anatas einer stärkeren und länger anhaltenden Hitze ausgesetzt, so vermehrt sich ihr specifisches Gewicht. Ich glaubte gefunden zu haben, dafs zwar eine sehr hohe Temperatur diese Umänderung befördert, dafs es aber auch darauf ankommt, eine sehr lange anhaltende höhere Temperatur anzuwenden. Denn der Erfolg ist fast derselbe, wenn die Titansäure sehr lange durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge in der Rothgluth erhalten wird, als wenn man sie in einem stark ziehenden Windofen einer Weifsglühhitze zwischen Coaks aussetzt.

Geglühte Titansäure vom specifischen Gewichte des Anatas, länger als eine Stunde der stärksten Rothgluth ausgesetzt, welche eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzug hervorzubringen vermag, zeigte ein specifisches Gewicht von 4,094 und 4,098.

Dieselbe noch länger erhitzt zeigte ein specifisches Gewicht von 4,103.

Eine andere Menge, sehr lange demselben Versuche ausgesetzt, zeigte ein specifisches Gewicht von 4,200 bis 4,206.

Bei Wiederholung mit einer anderen Quantität wurde ein specifisches Gewicht von 4,192 bis 4,199 erhalten.

Als die Titansäure vom specifischen Gewichte des Anatas einer Weifsglühhitze zwischen Coaks in einem gut ziehenden Windofen ausgesetzt wurde, war ihre Farbe bedeutend dunkler braun geworden, auch war sie zusammengesintert. Am absoluten Gewicht hatte sie nichts verloren, das specifische Gewicht der gepulverten Titansäure war 4,206 bis 4,210.

Die Titansäure wurde endlich dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt. Sie sinterte hierdurch stark zusammen, schmolz aber nicht, erhielt aber eine ähnliche braunrothe Farbe, wie die bei Weifsglühhitze durch Coaks geglühte Säure. In den zusammengesinterten Stücken zeigte diese Titansäure ein specifisches Gewicht von 4,229, aber im gepulverten Zustande von 4,244 — bis 4,254.

Es ist diefs das höchste specifische Gewicht, welches die Titansäure durch's Glühen erhalten kann. Ich glaube, dafs auch in diesem Falle das Feuer des Porcellanofens weniger durch seine intensive Hitze, als durch seine lange Dauer den Erfolg hervorgebracht hat.

Sowohl die durch Coaksfeuer, als auch die durch die Hitze des Porcellanofens geglühte Titansäure hatte eine bedeutend dunkelbraunere Farbe, als die der Hitze der Spirituslampe ausgesetzte, obgleich letztere ein nur unbedeutend geringeres specifisches Gewicht haben kann, wie wenigstens die durch Coaks erhitzte Titansäure. Diese dunklere Farbe rührt nicht von einer höchst kleinen Beimengung von zu Titanoxyd reducirter Titansäure her, denn die dunkelbraune Farbe wird nicht lichter durch's Glühen in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas. Es zeigte sich auch bei diesen Veränderungen im specifischen Gewichte keine im absoluten Gewichte.

Die dunkelbraune Farbe ist die des Rutils. Aber die Titansäure ist auch durch lange anhaltendes und heftiges Erhitzen Rutil geworden, der von allen Modificationen der Titansäure das höchste specifische Gewicht hat.

Wir sehen also, dafs die künstlich bereitete Titansäure durch schwaches Erhitzen den Zustand des Anatas annimmt, und aus diesem durch stärkeres und anhaltendes durch den Zustand des Brookits endlich in den des Rutils übergeht.

Die Thatsache, dafs die Titansäure durch erhöhte Temperatur ihr specifisches Gewicht bedeutend verändern kann, er-

scheint besonders in so fern nicht unwichtig, als diese Veränderungen einen Einflufs auf das Atomvolum derselben äufsern. Man hat das Atomvolum analog zusammengesetzter Körper verglichen und gefunden, dafs in vielen Fällen zwar dasselbe gleich ist, in einigen indessen bedeutende Verschiedenheiten Statt finden können. Vielleicht dafs einige dieser Verschiedenheiten verschwinden werden, wenn man das Atomvolum bei den verschiedenen, analog zusammengesetzten Körpern nur dann vergleicht, wenn man überzeugt ist, dafs sie in einem gleichen Zustand der Dichtigkeit sich befinden.

Es ist möglich, dafs die künstlich dargestellte Titansäure nicht das einzige Oxyd sey, in welchem durch verschiedene Hitzgrade die Dichtigkeit wesentlich verändert wird. Jetzt, wo die Kenntnifs des specifischen Gewichts der Körper ein bei weitem gröfseres Interesse hat, als sonst, scheint es wichtig, hierauf aufmerksam zu seyn. Ohne dafs Körper schmelzen, können sie, wie diefs die Titansäure thut, durch verschiedene Hitzgrade, oder auch nur durch eine kürzere oder längere Einwirkung derselben Temperatur verschiedene Dichtigkeiten erlangen.

Es ist wahrscheinlich, dafs isomorphe Körper bei analoger Zusammensetzung von analoger Dichtigkeit sind, und daher dasselbe Atomvolum haben müssen. Es ist bekannt, dafs Titansäure und Zinnoxyd isomorph sind, indem Rutil und Zinnstein dieselbe Krystallform haben. Aber von allen Modificationen der Titansäure hat gerade der Rutil ein Atomvolum, das mit dem des Zinnsteins am wenigsten analog ist.

Ich habe des specifische Gewicht des Zinnoxyds, durch Behandlung von Zinn mit Salpetersäure erhalten, 6,849 gefunden; in einem andern Versuche wurde dasselbe zu 6,978 bestimmt. Diefs stimmt mit dem specifischen Gewichte des Zinnsteins überein. Ist das specifische Gewicht des Zinnoxyds 6,8, so ist das Atomvolum desselben 137. Das Atomvolum der drei verschiedenen Modificationen der Titansäure hingegen weicht

davon bedeutend ab. Nimmt man das specifische Gewicht der Titansäure von der Modification des Rutils zu 4,253 an, so ist das Atomvolum derselben 118,4; das von der Modification des Brookits, dessen specifisches Gewicht zu 4,131 angenommen, ist 121,9, und das von der Modification des Anatas, wenn wir dessen specifisches Gewicht zu 3,912 annehmen, 128,75; Zahlen, die sich sehr von der des Atomvolums des Zinnoxyds entfernen, am meisten aber gerade die, welche dem Rutile zukommt, von welchem man eine Uebereinstimmung mit der des Zinnsteins und des Zinnoxyds erwarten sollte.

Die Zahl, welche das Atomvolum des Zinnoxyds ausdrückt, entspricht einer Zahl, welche aus dem specifischen Gewichte einer Modification der Titansäure abgeleitet werden kann, welcher oben Erwähnung gethan worden ist. Es ist die, deren specifisches Gewicht 3,66, die also leichter als Anatas ist. Ihr Atomvolum ist 137,6., also mit dem Atomvolum des Zinnoxyds übereinstimmend. Es ist diefs eine Uebereinstimmung, deren Ursache nur schwer erklärt werden zu können scheint.

Es ist oben angeführt worden, dafs hinsichtlich der beiden Modificationen der Titansäure, der aus ihren Auflösungen durch Ammoniak und der durch's Kochen gefällten, ein wesentlicher Unterschied Statt findet. Auch von letzterer wurde das specifische Gewicht bestimmt, nachdem sie verschiedenen Hitzgraden ausgesetzt worden war.

Eine durch's Kochen aus einer schwefelsauren Auflösung gefällte Titansäure, welche nur bis zum Gelbwerden erhitzt worden war, zeigte das specifische Gewicht von 3,671. Ich habe bei meinen späteren Untersuchungen bei der durch's Kochen gefällten Titansäure nicht wieder ein so leichtes specifisches Gewicht gefunden.

Eine andere Titansäure, ebenfalls aus der schwefelsauren Auflösung durch's Kochen gefällt, zeigte ein specifisches Gewicht von 3,955, also ähnlich dem des Anatas.

Da die Titansäure aus der schwefelsauren Auflösung durch Kochen als basisch schwefelsaure Titansäure gefällt wird, so schrieb ich die verschiedene Farbe, welche sie gegen die durch Ammoniak gefällte Säure nach dem Glühen zeigt, einem, wenn auch nur kleinen Gehalt von Schwefelsäure zu, der vielleicht durch's Glühen nicht gänzlich entfernt seyn konnte. In den folgenden Versuchen wurde daher die durch's Kochen gefällte Säure mit Ammoniak ausgesüfst, und nach dem Waschen mit kohlensaurem Ammoniak so lange schwach erhitzt, bis sie gelb wurde. Beim Erhitzen über der Spirituslampe kam nur der unterste Theil des Platintintiegels zum schwachen Glühen. Nach dem Erkalten war sie vollkommen weifs, quoll aber, mit Wasser angerührt, bedeutend auf. Sie zeigte ein specifisches Gewicht von 3,882. Sie war frei von Schwefelsäure und Eisen.

Eine andere Menge, auf dieselbe Weise gewonnene Titansäure zeigte das specifische Gewicht von 3,902.

Diese Titansäure wurde über der Spirituslampe bis zum starken Glühen gebracht, und eine halbe Stunde in demselben unterhalten. Sie bekam einen sehr schwachen, fast unbedeutenden Stich in's Gelbliche nach dem Erkalten und quoll, mit Wasser angerührt, nicht mehr auf. Sie hatte ein specifisches Gewicht von 4,2074, also dem der Rutils sehr nahe.

Dieselbe Titansäure wurde darauf durch Kohlenfeuer einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. Sie hatte dadurch in der Farbe sich nicht verändert; das specifische Gewicht war 4,219.

Als diese Titansäure dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt wurde, veränderte sie sich dadurch nicht an Gewicht; sie war dadurch sehr lose zusammengesintert, und ihre Farbe wurde gelblich. Sie ähnelte dem Pulver des geglühten Anatas. Ihr specifisches Gewicht zeigte sich 4,183.

Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, dafs die durch's Kochen gefällte Titansäure auf eine ähnliche Weise durch Temperaturerhöhung verdichtet wird, wie die durch Ammoniak

niedergeschlagene. Dafs die im Feüer des Porcellanofens geglühte Säure ein leichteres specifisches Gewicht zeigte, als die durch Kohlenfeuer erhitzte, ist freilich eine Thatsache, die damit im Widerspruche ist; der Versuch mufs aber wiederholt werden.

Wenn man aber diefs annimmt, so ist das ganz verschiedene Ansehen beider Arten von Titansäure und die weifse Farbe der durch's Kochen gefällten nach dem Glühen bemerkenswerth. Wenn man durch Ammoniak gefällte, mit kaltem Wasser ausgesüfste und unter der Luftpumpe vollkommen getrocknete Titansäure in zusammenhängenden harten Stücken mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, so erleiden nur die innern Theile der Stücke, welche nicht von der Schwefelsäure durchdrungen waren, beim Glühen die Feuererscheinung, und werden braun, während die äufsern sie nicht zeigen, und weifs bleiben.

Ich behalte mir vor, über diesen Gegenstand ferner noch Untersuchungen anzustellen, um den auffallenden Unterschied in den beiden Arten der Titansäure genügend erklären zu können.

Untersuchung der organischen Säuren in unreifen Zwetschen (prunus domestica) und Stachelbeeren;

von *A. Chodnew.*

Die Untersuchung der organischen Säuren, welche in Pflanzen und besonders in Früchten zu verschiedenen Zeiten ihres Reifens vorkommen, kann ohne Zweifel ein grofses Licht auf die Veränderungen werfen, welche die Pflanzen und hauptsächlich die Früchte während ihres ganzen Lebens erleiden.

Eine solche Untersuchung aber ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft; denn es ist sehr wahrscheinlich, dafs bei dem Reifen der Früchte eine organische Säure in eine andere, die complicirter als die erstere ist, übergeht; dieses Uebergehen

kann blofs allmälich vor sich gehen und folglich nicht nur eine, sondern zwei, drei und vielleicht noch mehrere organische Säuren sich in den Früchten zu derselben Zeit vorfinden. Und wir können, bei unseren jetzigen analytischen Kenntnissen, die Gegenwart von diesen Säuren nicht scharf genug erkennen; die Existenz beinahe jeder Säure kann nur durch die Elementaranalyse genau constatirt werden.

Die Schwierigkeit der Untersuchung wird auch durch die Anwesenheit anorganischer Säuren bedeutend vergröfsert.

Aus den eben erwähnten Gründen wage ich zu hoffen, dafs man mich entschuldigen wird, wenn ich die in dieser Hinsicht mit unreifen Zwetschen und Stachelbeeren von mir, wegen Mangel an Zeit, nicht ganz vollständig ausgeführten Untersuchungen bekannt mache.

Die unreifen Zwetschen wurden von den Kernen befreit, zerstofsen, mit heifsem Wasser angerührt und die Flüssigkeit abfiltrirt. Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit wurde gekocht, von neuem filtrirt und mit einer, im Verhältnifs zur Flüssigkeit kleinen, Quantität Bleiessig gefällt. Der dadurch erhaltene, weifse, flockige Niederschlag verwandelte sich während der Nacht vollständig in concentrisch gruppirte Nadeln, was ziemlich deutlich die Anwesenheit der Aepfelsäure zeigte.

Die Krystalle wurden auf einem Filtrum gesammelt und ausgewaschen. Die zuerst durchlaufende Flüssigkeit gab mit einem Ueberschufs von Bleiessig noch einen reichlichen, gelblichen Niederschlag, der durch langes Stehen keine krystallinische Eigenschaften annahm und der nicht näher untersucht worden ist.

Die oben erwähnte krystallinische Verbindung wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach dem letzteren roch; diese wurde abfiltrirt und in zwei Theile getheilt. Der eine davon wurde mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt und mit dem anderen Theile vermischt.

Nach dem Abdampfen der letzteren Lösung erhielt ich die

charakteristischen schönen Krystalle von saurem aepfelsaurem Ammoniak. Um die Gegenwart von der Aepfelsäure aufser allem Zweifel zu setzen, habe ich das Silbersalz dargestellt und eine Atombestimmung und zwei Analysen davon gemacht.

0,661 Grm. des bei 100° getrocknetem Salzes lieferten 0,409 Silber, was 61,87 pC. Silber oder 66,45 pC. Silberoxyd entspricht.

1,051 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,524 Kohlensäure und 0,112 Wasser.

1,1655 Grm. gaben 0,5925 Kohlensäure und 0,1385 Wasser.

Diesen Zahlen entspricht folgende Zusammensetzung :

	I.		II.
Kohlenstoff	13,59	—	13,86
Wasserstoff	1,18	—	1,31
Sauerstoff	18,78	—	18,38
Silberoxyd	66,45	—	66,45

Nach der Formel :

$$C_8 H_4 O_8 + 2 AgO,$$

welche das aepfelsaure Silberoxyd ausdrückt, mufs man haben :

Kohlenstoff	13,78
Wasserstoff	1,14
Sauerstoff	18,39
Silberoxyd	66,69.

Die auf eine ähnliche Weise, wie die Zwetschen, behandelten unreifen Stachelbeeren lieferten eine Bleiverbindung (wobei aber direct ein Ueberschufs von Bleiessig gebraucht wurde), welche wieder mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde.

Die saure Flüssigkeit, mit Kalkmilch gesättigt, gab beim Kochen einen Niederschlag und eine eine Kalkverbindung enthaltende Lösung. Sie wurde filtrirt und mit Bleiessig gefällt, der weifse, flockige Niederschlag verwandelte sich nach dem Stehen in die charakteristischen Nadeln des aepfelsauren Bleioxyds.

Die schwerlösliche Kalkverbindung bestand meistentheils aus basisch citronensaurem Kalk und aus einer geringeren Quantität neutralem aepfelsaurem Kalk, der wegen seiner gröfseren Löslichkeit von dem ersteren Salze durch Auswaschen mit Wasser getrennt wurde.

Der basische citronensaure Kalk wurde alsdann auch in einer bedeutenden Menge Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Ich erhielt dadurch einen weifsen Niederschlag, den ich zuerst für reines Silbersalz hielt; doch zeigten die angestellten Analysen und die Atombestimmung, dafs diese Verbindung eine doppelte Verbindung von Kalk und Silberoxyd war.

Ich erhielt nämlich aus einer Bestimmung des Silberoxyds und des Kalks, und aus zwei Analysen des zu verschiedener Zeit dargestellten Salzes folgende Resultate :

	I		II.
Kohlenstoff	15,50	—	15,49
Wasserstoff	1,24	—	1,29
Sauerstoff	19,51	—	19,47
Silberoxyd	50,60	—	50,60
Kalk	13,15	—	13,15.

Diesen Zahlen entspricht ein ungewöhnlich zusammengesetztes citronensaures Doppelsalz :

$$C_{12}\ H_5\ O_{11} + 2\ Ag\,O + 2\ Ca\,O,$$

welches verlangt :

Kohlenstoff	15,85
Wasserstoff	1,10
Sauerstoff	19,38
Silberoxyd	51,13
Kalk	12,54.

Diese sonderbare Verbindung, welche zweimal erhalten wurde, erfordert, dafs die Untersuchung der in unreifen Stachelbeeren vorkommenden Säuren noch einmal wiederholt werde.

Ueber basische phosphorsaure Kalkerde;

von *J. Berzelius.*

(Aus : Öfversigt af Kongl. Vet. Akad. Förhandlingar. 1844. Nr. 6.)

Da mehrere Chemiker die Existenz des basischen phosphorsauren Kalksalzes, welches aus 8 At. Kalkerde und 3 At. Phos-

phorsäure, oder aus 2 $\dot{C}a^3 \overset{.....}{\bar{P}} + \dot{C}a^2 \overset{.....}{\bar{P}}$ besteht, zu bezweifeln scheinen, so veranlafste diefs Berzelius, die bereits vor 26 Jahren von ihm gemachte Analyse dieses Salzes zu wiederholen.

Es wurde eine Lösung von phosphorsaurem Ammoniumoxyd mit kohlensäurefreiem Ammoniak versetzt und in diese Flüssigkeit eine Lösung von Chlorcalcium, welche frei von Chlormagnesium war, getropft, bis ungefähr die Hälfte von der Phosphorsäure niedergeschlagen war. Dann wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und das Durchgegangene von Neuem mit Chlorcalcium versetzt, bis die Flüssigkeit einen grofsen Ueberschufs davon enthielt.

Beide Niederschläge wurden gut ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und auf die Weise analysirt, dafs sie in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung mit essigsaurem Bleioxyd im Ueberschufs niedergeschlagen, das gefällte phosphorsaure Bleioxyd ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen, in Salpetersäure wieder aufgelöst und die Auflösung durch Schwefelsäure niedergeschlagen wurde. Aus dem Gewicht des schwefelsauren Bleioxyds wurde der Gehalt an Bleioxyd berechnet und dadurch der Gehalt an Phosphorsäure bekannt.

Die mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällte Flüssigkeit wurde nach dem Vermischen mit dem verdunsteten Waschwasser von dem phosphorsauren Bleioxyd durch Wasserstoffsulfid von Blei befreit, mit Ammoniak übersättigt und durch Oxalsäure niedergeschlagen. Der oxalsaure Kalk wurde geglüht, in Salzsäure aufgelöst, dann in Gyps verwandelt, die Säuren weggedunstet, der Gyps über einer Spirituslampe geglüht, bis sich sein Gewicht nicht mehr verminderte. Aus dem Gewicht des Gypses wurde der Gehalt an Kalkerde berechnet.

Das erste von diesen gefällten basischen Salzen wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	gefunden		Atome		berechnet
Phosphorsäure	48,5	—	3	—	48,737
Kalkerde	51,5	—	8	—	51,263

es hatte also die oben angeführte Zusammensetzung.

Das zweite gefällte basische Salz, welches 24 Stunden lang mit der Flüssigkeit, in welcher Kalkerde und Ammoniak vorwaltend waren, in Berührung geblieben war, ehe es abfiltrirt wurde, enthielt nur 46,658 pC. Phosphorsäure, und es befand sich also im Uebergange zu $\dot{Ca}^3 \ddot{\bar{P}}$, ohne dafs es völlig in dieses umgewandelt worden war.

Dann wurde eine mit Ammoniak im grofsen Ueberschufs vermischte Lösung von Chlorcalcium mit phosphorsaurem Ammoniak niedergeschlagen, ohne jedoch den ganzen Gehalt an Kalk auszufällen. Dieser Niederschlag stellte sich bei der Analyse als $\dot{Ca}^3 \ddot{\bar{P}}$ heraus, und er war also völlig basisch phosphorsaure Kalkerde.

Dieser Niederschlag unterscheidet sich im Ansehen von den vorhergehenden. Er ist nicht so gelatinös und halb durchsichtig, wie sie, sondern schleimiger und künstlich bereitetem Fluorcalcium ähnlich. Getrocknet und geglüht hat er einen erdigen Bruch, während die vorhergehenden dichter und etwas glänzend sind.

Diese Beobachtungen lassen eine Unsicherheit über den Sättigungsgrad des phosphorsauren Kalks, der in den Knochen enthalten ist. Die Knochen enthalten nämlich kohlensaure Kalkerde, und wenn man eine Lösung von gebrannten Knochen in Salzsäure durch kaustisches Ammoniak niederschlägt, so ist allerdings der sich zuerst bildende Niederschlag $= \dot{Ca}^8 \ddot{\bar{P}}^3$, aber am Ende bildet sich auch $\dot{Ca}^3 \ddot{\bar{P}}$, so dafs der erhaltene Niederschlag aus beiden gemengt seyn kann. Sie verdienen also eine neue Untersuchung, welche am besten so ausgeführt werden könnte, dafs man das Pulver von demselben Knochen in zwei gleiche Theile theilt, den einen Theil in Salzsäure löst und dabei den Gehalt an weggehender Kohlensäure mit der möglichst gröfsten Genauigkeit bestimmt und den anderen Theil zu einem weifsen Rückstand brennt, aus dem man sowohl den Gehalt an Kalkerde als auch an Phosphorsäure bestimmt, wo dann das Verhältnifs der Kalkerde zu den beiden Säuren den Sättigungsgrad ausweist.

Ausgegeben am 21. December 1844.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LIII. Bandes drittes Heft.

Ueber das Styrol und einige seiner Zersetzungsproducte;

von Dr. *John Blyth* und Dr. *Aug. Wilh. Hofmann.*

(Gelesen vor der „London Chemical society" im März 1845.)

Die Thätigkeit der Chemiker, welche sich, seit die Einführung leichter und sicherer Untersuchungsmethoden den Weg geebnet hat, mit Vorliebe der Erforschung organischer Körper zuwendete, hat auch die Klasse von Verbindungen nicht aufser Acht gelassen, welche man unter dem gemeinsamen Namen »Balsame« begreift. Einige Untersuchungen über diese Stoffe waren in der That in hohem Grade wünschenswerth; denn die Kenntnisse, welche uns ältere Arbeiten gewonnen hatten, waren dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft nicht mehr entsprechend. Die früheren Untersuchungen dieser Stoffe waren rein qualitativer Art; alles was krystallisirte und sich mit Basen verband, war *Benzoësäure*, ging die krystallinische Materie keine Verbindung ein, so wurde sie als *Camphor* beschrieben, und erhielt man bei der Destillation einen flüchtigen flüssigen Körper, so begnügte man sich anzugeben, dafs der Stoff auch ein *flüchtiges Oel* enthalte.

Seit die Erfindung des Kaliapparates eine ganz neue Untersuchungsweise organischer Körper eingeführt, haben sich unsere Kenntnisse auch in dieser Richtung beträchtlich erweitert. Die

Untersuchungen Frémy's, Plantamour's, Simon's und Deville's haben in der That eine reiche Ausbeute interessanter Resultate geliefert.

Neben den eigentlichen Balsamen, dem Perubalsam, Tolubalsam u. s. w., kömmt im Handel eine Materie ungewisser Abkunft vor, welche unter dem Namen : *Flüssiger Storax* (Styrax liquidus) bekannt ist und sich hinsichtlich ihres Verhaltens dieser Klasse von Verbindungen am nächsten anreiht.

Der flüssige Storax ist bereits Gegenstand mehrfacher Bearbeitungen gewesen. — Die älteste Untersuchung, welche uns bekannt ist, rührt von Bouillon-Lagrange *) her. Sie enthält keine Resultate, welche in irgend einer Weise bemerkenswerth wären. Bouillon-Lagrange hielt die krystallisirbare Säure, welche in dem Styrax liquidus vorkommt, für Benzoësäure.

Später hat Bonastre **) einige Beobachtungen über den flüssigen Storax mitgetheilt. Er untersuchte einen krystallinischen Absatz, welcher sich in einer längere Zeit hindurch aufbewahrten alkoholischen Lösung des Balsams gebildet hatte. Diese Krystalle, welche Bonastre Anfangs für Benzoësäure hielt, waren unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, löslich dagegen in Alkohol; die Lösung hatte keine saure Reaction. Bonastre bezeichnete dieses indifferente krystallisirbare Princip mit dem Namen *Styracin*; er begegnete derselben Substanz später neben mehreren anderen bei einer Untersuchung des sogenannten Americanischen Copalmbalsams ***) (flüssiger Amber von liquidambar Styraciflua), eines Balsams, welcher mit dem Styrax liquidus viel Analoges hat.

Die vollständigste Untersuchung über den flüssigen Storax

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. 1 sér. T. XXVI.

**) Journ. de Pharm. T. XIII p. 149. 1827.

***) Journ. de pharm. T. XVII p. 338. 1831 und Mag. für Pharm. von Geiger und Liebig Bd. XXXVI S. 90.

verdanken wir neuerdings Eduard Simon*). Dieser Chemiker wiefs zuerst nach, dafs die in dem Balsam vorkommende Säure, welche man bisher für Benzoësäure gehalten hatte, alle Eigenschaften der Zimmtsäure besitzt. Durch eine Analyse des Silbersalzes derselben von Marchand**) wurde ihre Identität mit der *Zimmtsäure* über jeden Zweifel gestellt. Simon gab ferner einige nähere Aufschlüsse über den von Bonastre mit dem Namen Styracin belegten Körper und untersuchte endlich das Oel, das man durch Destillation mit Wasser aus dem flüssigen Storax erhält und welches hinsichtlich seiner Eigenschaften sehr von dem Oele abweicht, welches Bonastre auf dieselbe Weise aus dem Copalmbalsam darstellte. Simon bezeichnet dieses flüchtige Oel aus dem flüssigen Storax mit dem Namen *Styrol.*

Die Untersuchung dieses Chemikers ist reich an interessanten Beobachtungen, sie enthält dagegen verhältnifsmäfsig nur wenige analytische Bestimmungen. Simon giebt, auf Analysen von Marchand gestützt, die procentische Zusammensetzung des Styrols und Styracins, hat sich aber mit der Aufstellung von rationellen Formeln für diese Verbindungen nicht beschäftigt. Die Begründung dieser Formeln war aber ganz besonders interessant, da sich nur aus ihnen die Beziehungen dieser Verbindungen zu anderen Körpergruppen ergeben konnten. Um wo möglich diese Lücke auszufüllen, beschlossen wir, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig, einige Versuche in dieser Richtung zu unternehmen. Diese Versuche wurden in dem Laboratorium zu Giefsen angestellt; wir brauchen kaum zu erwähnen, dafs Hr. Prof. Liebig uns jeder Zeit auf's Gütigste mit Rath und That unterstützte.

Wir beginnen mit der Beschreibung unserer Versuche über das flüchtige Storaxöl.

---

*) Liebig's Annal. Bd. XXXI S. 265.

**) Journal für prakt. Chemie Bd. XVI S. 60.

Styrol.

1. *Darstellung.*

Das Material, welches wir zur Gewinnung des Styrols anwendeten, war der gewöhnliche unter dem Namen „flüssiger Storax" vorkommende Handelsartikel. Derselbe hatte eine dunkelgraue Farbe und stellte bei mittlerer Temperatur des Sommers eine Masse von zäher Consistenz dar, welche sich in lange Fäden ziehen liefs. Bei niedrigen Temperaturen (0° C) war er hart und spröde. Er besafs einen in hohem Grade aromatischen Geruch und war so reich an Oel, dafs es mit den Fingern ausgeprefst werden konnte.

Das flüchtige Storaxöl kann durch Destillation des Balsams mit Wasser erhalten werden; da derselbe aber freie Zimmtsäure enthält, so ist es vortheilhaft, ein Alkali zuzusetzen. Wir wendeten hierzu, nach Simon's Vorgang, kohlensaures Natron an. Simon nahm auf 20 Pfund Storax 14 Pfund krystallisirte Soda; wir fanden, dafs die Hälfte füglich ausreicht.

Die Destillation wurde in einem grofsen kupfernen Destillirapparat bei mäfsigem Feuer vorgenommen; die mit dem flüchtigen Oele beladenen Wasserdämpfe wurden durch ein abgekühltes Schlangenrohr geleitet. Es destillirte auf diese Weise ein milchiges Wasser, auf dessen Oberfläche sich das Oel in einer durchsichtigen, schwach gelblich gefärbten Schichte sammelte.

Wir haben im Ganzen etwa 70 Pfund flüssigen Storax auf die beschriebene Weise der Destillation unterworfen. Das Material, welches wir anwendeten, war nicht auf einmal bezogen worden und lieferte auch eine sehr verschiedene Ausbeute. Bei der ersten Operation erhielten wir aus 41 Pfund flüssigem Storax nahezu 12 Unzen Styrol. Eine spätere Darstellung, bei welcher 27 Pfund Balsam angewendet wurden, lieferte eine Ausbeute von kaum etwas mehr als 3 Unzen. Diese Verschiedenheit rührt, wie schon Simon bemerkt hat, von dem Alter des Balsams

her, da das Styrol mit der Zeit eine eigenthümliche Veränderung erleidet, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden.

Das flüchtige Storaxöl, wie es die Darstellung liefert, enthält eine kleine Menge Wasser, von der man es mit grofser Leichtigkeit durch Stehenlassen über geschmolzenem Chlorcalcium befreien kann. Die auf diese Weise entwässerte Flüssigkeit kann als reines Styrol betrachtet werden, obgleich sie noch einen schwachen Stich in's Gelbe hat. Um sie ganz farblos zu erhalten, mufs man sie einer nochmaligen Destillation unterwerfen.

Bei dieser Destillation nun beobachtet man eine ganz eigenthümliche Erscheinung, welche ebenfalls bereits von Simon angedeutet worden ist. Erhitzt man wasserfreies Styrol in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer, so entwickeln sich schon bei 100 — 120° C eine Menge Dämpfe; bei 145,75° fängt die Flüssigkeit an zu sieden und es destillirt nunmehr eine wasserklare, ölige, prachtvoll irisirende Flüssigkeit. Eine lange Zeit hindurch bleibt der Thermometer bei der oben angegebenen Temperatur stationair, plötzlich aber fängt er an zu steigen, und zwar so rasch, dafs man sich beeilen mufs, ihn aus der Retorte zu entfernen. Beobachtet man nunmehr die Flüssigkeit in dem Destillirgefäfs, so findet man, dafs sie ihre Natur vollkommen geändert hat. Das ursprünglich leicht bewegliche Liquidum ist dickflüssig geworden, die Gasblasen, welche sich am Boden des Gefäfses bilden, vermögen sich nur schwierig durch die zähe Schichte bis zur Oberfläche emporzuarbeiten, Von diesem Augenblicke destillirt fast nichts mehr über, und läfst man die Retorte jetzt erkalten, so erstarrt der Inhalt zu einem festen durchsichtigen Glase. Die Menge dieses festen Rückstandes ist veränderlich; sie beträgt mitunter ein Drittheil des angewendeten Oeles. Wir kommen auf diese Umwandlung weitläufig zurück.

Das Destillat, welches durch die beschriebene Operation erhalten wurde, ist vollkommen reines Styrol.

2. *Eigenschaften des Styrols.*

Dieser Körper stellt eine farblose, durchsichtige, äufserst leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von stark haftendem, eigenthümlich aromatischem Geruch, der zugleich an Benzol und Naphtalin erinnert, und brennendem Geschmack. Bei einer Temperatur von — 20° verliert er weder etwas von seiner Leichtbeweglichkeit, noch wird er fest. Er ist in hohem Grade flüchtig und verdampft bei allen Temperaturen; der ölige Flecken, den er auf Papier hervorbringt, ist nach wenigen Augenblicken verschwunden. Der Siedpunkt liegt, wie bereits bemerkt, bei 145,75° C. Dieselbe Temperatur fanden wir in sehr verschiedenen Versuchen wieder. Ein in Styrol getränkter Docht brennt mit glänzender, stark rufsender Flamme. Sein Dampf kann unzersetzt durch eine rothglühende Glasröhre getrieben werden. Das Styrol ist leichter als Wasser; sein specifisches Gewicht wurde bei mittlerer Temperatur zu 0,924 gefunden. Es zerstreut und bricht das Licht in hohem Grade. Sein Brechungscoëfficient (durch Messung der kleinsten Ablenkung bestimmt) ist für die rothen Lichtstrahlen 1,532.

Es läfst sich in jedem Verhältnifs mit Aether und absolutem Alkohol mischen; wasserhaltiger löst um so weniger davon, je wasserhaltiger er ist. Es löst sich ferner in Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Wasser löst nur eine sehr geringe Menge Styrol auf — doch genug, um seinen Geschmack und Geruch anzunehmen — eben so gering ist die Quantität Wasser, welche in das Oel eindringt.

Das Styrol besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben.

Es löst, gleich den ätherischen Oelen, beim Erwärmen eine grofse Menge von Schwefel auf, welcher beim Erkalten

in grofsen Prismen daraus krystallisirt. Auch Phosphor wird von heifsem Styrol aufgelöst, und scheidet sich daraus beim Erkalten krystallinisch aus. Caoutschuk schwillt darin beim Erhitzen auf; allein es löst sich nur sehr wenig.

3. *Zusammensetzung des Styrols.*

Wie bereits oben erwähnt worden ist, hat Marchand gelegentlich der Simon'schen Untersuchung das Styrol analysirt. Aus seinen Versuchen erhellt, dafs dieser Körper nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, und dafs darin auf je 2 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Wasserstoff enthalten ist. *)

Wir haben das Styrol ebenfalls analysirt; unsere Resultate bestätigen die Versuche von Marchand.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd lieferte zu verschiedenen Zeiten dargestelltes Styrol folgende Zahlen :

I. 0,2722 Grm. Styrol gaben
0,9168 Grm. Kohlensäure und
0,1935 Grm. Wasser.

II. 0,3080 Grm. Styrol gaben
1,0490 Grm. Kohlensäure und
0,2207 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

	I.		II.
Kohle	91,86	—	92,88
Wasserstoff	7,89	—	7,96

*) Das flüchtige Oel, welches Bonastre (Journ. de pharm. T. XVIII. p. 344) aus dem Copalmbalsam erhielt, ist jedenfalls ein ganz anderer Kohlenwasserstoff, als das Styrol. Henry d. J. und Plisson (Ebendaselbst S. 451) fanden es zusammengesetzt aus :

Kohle	89,25
Wasserstoff	10,46
Sauerstoff (?)	00,29
	100,00

Dieses Oel unterscheidet sich vom Styrol auch dadurch, dafs es bei 0° fest wird.

Die Theorie verlangt :

						Mittel der Versuche.
2 Aeq. Kohle *)	150,0	—	92,30	—	92,37
1 „ Wasserstoff	12,5	—	7,70	—	7,92
	162,5	—	100,00	—	100,29

Die vorstehenden Versuche lassen über das relative Verhältnifs der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Aequivalente keinen Zweifel; sie geben aber keinen Aufschlufs über die absolute Anzahl von Aequivalenten der Bestandtheile, welche in einem Styrol-Aequivalent enthalten sind, mit einem Wort über die Formel der Verbindung. Die Kenntnifs derselben war aber um so wünschenswerther, da wir bereits zwei andere Körper, das Benzol und Cinnamol, besitzen, welche dieselbe procentische Zusammensetzung haben.

Die Feststellung einer chemischen Formel für das Styrol war mit Schwierigkeiten verbunden. Dieser Körper geht ebenso wenig, wie das Benzol oder Cinnamol, eine directe Verbindung ein, wenn man hierher nicht die Producte rechnen will, welche durch die Einwirkung von Chlor und Brom entstehen; allein die Formel dieser beiden letzten Körper war gewissermafsen durch ihre Abkunft aus der Benzoësäure und Zimmtsäure gegeben, und konnte mit Leichtigkeit durch Bestimmung ihrer Dampfdichte controlirt werden. Die Herkunft des Styrols dagegen ist durchaus dunkel, und an die Bestimmung seines specifischen Gewichtes im dampfförmigen Zustande konnte nicht mehr gedacht werden, nachdem wir die eigenthümliche Veränderung beobachtet hatten, welche es durch die Einwirkung der Wärme erleidet.

Es blieb uns daher nur der eine Weg offen, die Zersetzungsproducte dieses Körpers zu studiren, um aus ihrer Kenntnifs einen Rückschlufs auf die Formel desselben machen zu können. Da bereits einige Angaben in dieser Beziehung von Simon vorliegen, so schien es zweckmäfsig, diesen Weg zu verfolgen.

*) C = 75; H = 12, 5.

Wir werden im Verlaufe dieser Abhandlung sehen, dafs er uns zu dem Ausdrucke

$$C_{16}\ H_8$$

für das Styrol geführt hat.

4. *Zersetzungsproducte des Styrols.*

Einwirkung der Salpetersäure.

Hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften reiht sich das Styrol an das *Benzol*, und das bei der trocknen Destillation des Tolubalsams neuerlich von Deville*) entdeckte *Benzoën* (Toluine, Berzelius). Die interessanten Resultate, welche Mitscherlich und später Deville durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die genannten Körper erhielten, und namentlich die merkwürdige Umbildung des *Nitrobenzids* in *Anilin*, welche in der letzten Zeit von Zinin**) beobachtet worden ist, deuteten uns eine Richtung an, welche Aufschlufs über die Formel des Styrols zu geben versprach. Gelang es uns, eine dem Nitrobenzid ähnliche Verbindung zu erhalten, oder gar eine Basis darzustellen, deren Atomgewicht sich leicht bestimmen liefse, so konnten aus solchen Daten sichere Rückschlüsse auf das Styrol gemacht werden.

Schon Simon hat gelegentlich der mehrfach citirten Arbeit einige Versuche über die Einwirkung der Salpetersäure auf Styrol mitgetheilt. Er erhielt einen eigenthümlichen neutralen Körper, welchen er *Nitrostyrol* nannte, dessen Zusammensetzung aber nicht von ihm ermittelt wurde. Neben diesem Körper beobachtete er die Bildung von *Benzoësäure* und *Blausäure.*

Nitrostyrol.

Die Darstellnng dieses Productes ist mit Schwierigkeiten verbunden; es ist uns, trotz einer grofsen Anzahl von Versuchen,

---

*) Annal. de Chim. et Phys. 3 sér. T. III. p. 151; u. Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIV. S. 304.

**) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIV. S. 286.

bis jetzt nicht gelungen, eine Methode aufzufinden, um es nach Willkühr in einigermafsen beträchtlichen Quantitäten aus dem Styrol zu erzeugen.

Nach Simon soll man das Storaxoel mit Salpetersäure (von welcher Concentration ist nicht angegeben) destilliren, bis es braun geworden, und sich vollständig verharzt hat. Nach der Entfernung der Salpetersäure durch Auswaschen soll das Harz mit frischem Wasser destillirt werden, wobei sich mit dem Wasserdampfe das Nitrostyrol verflüchtigt.

Wir haben auf dem angedeuteten Wege — wir wendeten gewöhnliche Salpetersäure zu dieser Destillation an — in der That den charakteristischen Stoff, welchen Simon unter dem Namen Nitrostyrol beschrieben hat, erhalten. Allein seine Menge stand zu der des angewendeten Styrols in gar keinem Verhältnifs. — Das Oel wird von gewöhnlicher Salpetersäure nur sehr langsam angegriffen. Erhitzt man es damit zum Sieden, so färbt es sich gelb, aber es destillirt eine grofse Menge unzersetzten, nur gelb gewordenen Styrols mit den Dämpfen über; erst nachdem man das Destillat 5—6 Mal in die Retorte zurück gegossen hat, fängt es an sich zu verändern, es wird schwerer, zäher und sinkt endlich in der Retorte unter. In dieser Periode riechen die mit dem Wasser übergehenden Oeltropfen nicht mehr nach Styrol, sondern besitzen einen eigenthümlichen sehr scharfen, die Augen heftig reizenden Zimmtgeruch.

Ist das Styrol ganz braun geworden und zu Boden gesunken, so erstarrt es bei dem Erkalten der Retorte zu einer harzartigen Masse. Die wässerige Flüssigkeit dagegen, welche über dem Harze steht, setzt eine grofse Menge blättriger Krystalle ab. Entfernt man diese Krystalle aus der Retorte, giefst ein paar Mal Wasser auf den harzartigen Rückstand, um ihn von der Salpetersäure zu befreien, und erhitzt ihn von Neuem mit Wasser zum Sieden, so löst sich der gröfste Theil des Harzes auf, und mit den Wasserdämpfen destillirt eine flüchtige

Materie über, welche in hohem Grade den oben erwähnten Zimmtgeruch besitzt, und nach einiger Zeit in der Vorlage erstarrt. Läfst man, wenn nichts mehr von dieser Substanz mit den Wasserdämpfen übergeht, den Inhalt der Retorte erkalten, so gesteht die ganze Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse. Hat man die Destillation sehr lange fortgesetzt, so geht ein Theil dieser zweiten krystallinischen Substanz, welche indessen viel weniger flüchtig ist, als das Nitrostyrol, ebenfalls mit in die Vorlage über.

Die Quantität des krystallinisch erstarrten Oeles war, wie bereits bemerkt, aufserordentlich klein; nur durch eine grofse Anzahl von Operationen, und durch Aufopferung mehrerer Unzen Styrol gelang es uns, eine zur Analyse hinreichende Menge darzustellen. Es wurde von dem Destillate abfiltrirt, mit Wasser, welches sehr wenig davon auflöst, gewaschen, nochmals in einem Strome Wasserdampf destillirt, und alsdann in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung schossen grofse prachtvolle Prismen *) an, welche den charakteristischen heftigen Zimmtgeruch, und einen süfsen, aber äufserst brennenden Geschmack besafsen.

Zur Analyse wurden sie durch mehrtägiges Stehen unter einer Glocke über Schwefelsäure getrocknet.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten :

I.	0,2662	Grm.	Krystalle gaben
	0,6250	„	Kohlensäure und
	0,1190	„	Wasser.
II.	0,1630	„	Krystalle gaben
	0,3855	„	Kohlensäure und
	0,0790	„	Wasser.
III.	0,2787	„	Krystalle gaben
	0,1255	„	Wasser.

*) Der Abhandlung Simon's ist eine genaue Bestimmung dieser Krystalle von G. Rose beigegeben.

IV. Der Stickstoff wurde nach dem Verfahren von Dumas seiner ganzen Masse nach durch Verbrennung der Substanz in einer Atmosphäre von Kohlensäure bestimmt.
0,5088 Grm. Krystalle gaben 48 pC. feuchten Stickstoff von 19° C und 327''' Barom.

Diesen Versuchszahlen entsprechen folgende Procente :

	I.		II.		III.		IV.
Kohle	64,04	—	64,50	—	—	—	—
Wasserstoff	4,96	—	5,38	—	5,00	—	—
Stickstoff	—		—		—		10,30

Wenn man erwägt, dafs die Dumas'sche Methode der Stickstoffbestimmung stets einen Ueberschufs liefert, so läfst sich aus den angeführten Analysen die Formel :

$$C_{16}\ H_7\ N\ O_4$$

berechnen, wie sich aus folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Zahlen ergiebt :

		Theorie				Mittel der Versuche
16 Aeq.	Kohle	1200,00	—	64,36	—	64,27
7 „	Wasserstoff	87,50	—	4,69	—	5,11
1 „	Stickstoff	177,04	—	9,50	—	10,30
4 „	Sauerstoff	400,00	—	21,45	—	21,32
		1884,54	—	100,00	—	100,00.

Nach dieser Formel, welche im Folgenden eine weitere Bestätigung in der Analyse des Brom- und Chlorstyrols findet, ist der untersuchte Körper ein Analogon des Nitrobenzids, dem er in vieler Beziehung gleicht, und verdient mit vollem Rechte den von Simon vorgeschlagenen Namen *Nitrostyrol.*

Machen wir von dieser Formel einen Rückschlufs auf die Zusammensetzung des Styrols, so mufs dieselbe durch die Formel:

$$C_{16}\ H_8$$

ausgedrückt werden und die Bildung des Nitrostyrols veranschaulicht sich alsdann durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_{16}\,H_8}_{\text{Styrol}} + N\,O_5,\,H\,O = \underbrace{C_{16}\,H_7\,N\,O_4}_{\text{Nitrostyrol.}} + 2\,HO$$

Was die Eigenschaften des Nitrostyrols anlangt, so haben wir den Angaben Simon's nur wenig hinzuzufügen. Dieser Körper charakterisirt sich besonders durch seinen zu Thränen reizenden Geruch und durch die Heftigkeit, mit welcher er die Haut afficirt. Durch längere Berührung mit demselben erfolgt ein schmerzhaftes Brennen und die Haut bedeckt sich mit Blasen.

Vermischt man das Nitrostyrol mit einer alkoholischen Kalilösung, so destilliren, nachdem der Weingeist übergegangen ist, rothgelbe Oeltropfen, welche kein Nitrostyrol mehr sind. Wir haben aus Mangel an Material dieses Oel nicht untersuchen können, wahrscheinlich ist es eine dem *Azobenzid* von Mitscherlich analoge Verbindung. Ein genaues Studium dieser Reaction wird sicherlich zu interessanten Resultaten führen, allein es dürfte nicht leicht seyn, die nothwendige Menge Substanz dazu zu erlangen.

Wir haben ferner versucht, das Nitrostyrol durch Behandlung mit Schwefelammonium in eine Basis zu verwandeln. Dieser Körper würde die Zusammensetzung:

$$C_{16}\,H_9\,N$$

gehabt und bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln wahrscheinlich Verbindungen aus der Indigoreihe, vielleicht *Isatin* geliefert haben. Seine Darstellung ist uns indessen bis jetzt noch nicht gelungen.

Wir haben erwähnt, dafs bei der Behandlung des Styrols mit Salpetersäure gegen das Ende der Destillation mit den Wasserdämpfen ein Oel überging, welches in hohem Grade den Geruch des Nitrostyrols besitzt. Dieses Oel ist nichts anderes als eine Lösung von Nitrostyrol in mehreren anderen flüssigen Kör-

pern, wahrscheinlich unzersetztem Styrol und etwas Bittermandelöl. Setzt man dieses Gemenge einer sehr niedrigen Temperatur aus (— 20°), so erstarrt es beinahe vollkommen zu einer Krystallmasse. Die Krystalle können durch Pressen zwischen Fliefspapier von der anhängenden Flüssigkeit getrennt werden; sie sind reines Nitrostyrol.

Benzoësäure.

Die Krystalle, welche sich beim Erkalten aus der wässerigen Lösung des bei der Darstellung des Nitrostyrols gebildeten harzigen Rückstandes ausscheiden, bestehen, je nach der Dauer der Destillation oder der Concentration der angewendeten Salpetersäure, entweder aus *Benzoësäure* oder aus *Nitrobenzinsäure*. In der Regel erhielten wir ein Gemenge von beiden.

Um in dieser Beziehung sicher zu gehen, behandelten wir, bei den mannichfaltigen Destillationen, die wir zur Darstellung des Nitrostyrols vornahmen, das Storaxöl einigemal mit ganz verdünnter Salpetersäure.

Indem wir die Destillation ziemlich weit fortsetzten, ging mit den Wasserdämpfen eine Materie über, welche sich in dem Hals der Retorte und in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse verdichtete. Wir lösten sie in schwacher Kalilauge und erhielten die Lösung im Sieden, bis aller Geruch nach Nitrostyrol vollkommen verschwunden war. Säuren brachten in dieser alkalischen Flüssigkeit einen weifsen krystallinischen Niederschlag hervor, welcher abfiltrirt, gewaschen und in siedendem Wasser aufgelöst wurde. Aus dieser Lösung schiefsen beim Erkalten grofse, blättrige Krystalle an, die mit denen identisch sind, welche der harzige Rückstand in der Retorte bei der Auflösung in Wasser lieferte und in jeder Beziehung das Aussehen der *Benzoësäure* besafsen. Um jede Täuschung zu vermeiden, haben wir das *Benzol* mit allen seinen Eigenschaften aus dieser Säure dargestellt und sie selbst der Analyse unterworfen.

Durch Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten :

0,3260 Grm. Säure gaben
0,8230 „ Kohlensäure und
0,1545 „ Wasser.

Die aus diesen Zahlen berechneten Procente entsprechen genau der Formel :

$$C_{14}\ H_6\ O_4\ ,$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt :

		Theorie				Versuch
14 Aeq. Kohle	1050	—	68,85	—	68,85
6 „ Wasserstoff	75	—	4,92	—	5,25
4 „ Sauerstoff	400	—	26,23	—	25,90
1 „ Benzoësäure	1525	—	100,00	—	100,00.

Der Uebergang des Styrols in Benzoësäure veranschaulicht sich durch folgende Gleichung :

$$\underbrace{C_{16}\ H_8}_{\text{Styrol}} + 10\ O = \underbrace{C_{14}\ H_6\ O_4}_{\text{Benzoësäure.}} + 2\ C\,O_2 + 2\ H\,O$$

Diese Gleichung stellt das Enderesultat der Zersetzung dar; es ist aber in hohem Grade wahrscheinlich, dafs der Benzoësäure die Bildung eines Zwischenproductes vorausgeht. Wir haben schon im Vorhergehenden ein schweres ölartiges Liquidum erwähnt, welches sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Styrol in der Vorlage verdichtet. Dieses enthält, wie bemerkt, eine grofse Quantität Nitrostyrol, aber gleichzeitig einen andern flüssigen Körper, welchen wir geneigt sind, für Bittermandelö zu halten. In gewissen Perioden der Destillation wenigstens hatte das Destillat den auffallendsten Bittermandelölgeruch angenommen.

Da die geringe Quantität, welche wir von diesem Gemenge besafsen, die Möglichkeit einer Scheidung auf dem Wege der

Destillation ausschlofs, so dachten wir, dafs es vielleicht gelingen würde, durch die Bildung von *Benzoin* die Gegenwart des Bittermandelöls mit Sicherheit darzuthun. Zu dem Ende wurde das Gemenge nach Zinin's [1]) Methode mit einer alkoholischen Kalilösung und etwas Cyankalium versetzt. Wir haben indessen keine Krystalle von Benzoin beobachten können, wefshalb die Entscheidung der Frage weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben mufs.

Die vorübergehende Bildung des Bittermandelöls unter den angedeuteten Verhältnissen, hätte übrigens nichts Auffallendes. Die Untersuchungen von Dumas und Peligot [2]), welche Plantamour [3]) und Simon [4]) bestätigte, haben gezeigt, dafs die Zimmtsäure bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln vor der Benzoësäure ebenfalls Benzoylwasserstoff liefert. Ganz neuen Beobachtungen von Cahours [5]) zu Folge verwandelt sich das Anisöl, ehe es in Anisinsäure übergeht, immer erst in Anisylwasserstoff, welcher zu letzterer Säure in derselben Beziehung steht, wie der Benzoylwasserstoff zur Benzoësäure.

Nitrobenzinsäure.

Hat man bei der Destillation des Styrols mit Salpetersäure eine concentrirte Säure — Salpetersäure des Handels — angewendet, so erhält man beim Auflösen des Rückstandes Krystalle einer Säure, welche alle Eigenschaften der von Mulder [6]) entdeckten *Nitrobenzinsäure* besitzen.

Wir haben verschiedene Analysen dieser Säure und ihres Silbersalzes gemacht, welche wir indessen übergehen zu können glauben, da sich das Auftreten der Nitrobenzinsäure leicht erklärt,

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXXIV S. 186.
[2]) Ebendaselbst Bd. XIV S. 59.
[3]) Ebendas. Bd. XXX S. 349.
[4]) Ebendas. Bd. XXXI S. 271.
[5]) Compt. rend. T. XIX p. 795.
[6]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXXIV. S. 297.

nachdem die Bildung der Benzoësäure aus dem Styrol dargethan war.

Simon giebt an, dafs unter den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf Styrol auch Cyanwasserstoffsäure auftrete; wir haben die Bildung dieser Säure nicht beobachtet.

Es wurde bereits angedeutet, dafs die Ausbeute von Nitrostyrol nach dem beschriebenen Verfahren ausserordentlich gering ist. Wir haben es in mehrfacher Weise abgeändert, um diesen interessanten Körper wo möglich in etwas gröfserer Menge zu erhalten.

Die Analogie, welche Nitrostyrol und Nitrobenzid, sowohl hinsichtlich der Bildung, als Eigenschaften darbieten, schien den Weg zu einer vortheilhafteren Methode anzudeuten. Wir gofsen zu dem Ende Styrol tropfenweise in starke rauchende Salpetersäure; es löste sich unter heftiger Wärmeentwicklung zu einer tiefrothen Flüssigkeit auf. Hierbei konnte aber selbst bei künstlicher Abkühlung die Bildung von rothen Dämpfen nicht vermieden werden. Wasser fällte aus der Salpetersäurelösung eine gelbe harzige Materie von weicher Consistenz, welcher in hohem Grade den charakteristischen Geruch des Nitrostyrols besafs. Nachdem durch Waschen mit Wasser der gröfste Theil der Salpetersäure entfernt war, unterwarfen wir die gelbe Masse mit Wasser der Destillation. Es verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen eine Quantität Nitrostyrol, gröfser als die nach der vorhergehenden Methode erhaltene, immer aber aufser allem Verhältnifs mit der angewendeten Menge Styrol.

Nicht glücklicher waren wir, als das Styrol mit rauchender Salpetersäure behandelt wurde, welche wir vorher mit Stickoxyd gesättigt hatten.

Leitet man einen Strom salpetriger Säure durch erhitztes Styrol, so erfolgt eine sehr lebhafte Reaction, es entwickeln sich Dämpfe, welche den reizenden Geruch des Nitrostyrols besitzen; gleichzeitig bildet sich eine eigenthümliche, geruchlose, krystalli-

nische Substanz, welche in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Diese Verbindung haben wir bis jetzt nicht näher studirt.

Nitrostyrol bildet sich bei dieser Reaction, die jeden Falls sehr complicirt ist, ebenfalls nur in sehr geringer Menge.

Einwirkung der Chromsäure auf Styrol.

Unterwirft man eine Mischung von Styrol saurem chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser der Destillation, so geht die gröfsere Menge des Styrols unzersetzt mit den Wasserdämpfen in die Vorlage über. Erst wenn der Retorteninhalt anfängt consistent zu werden, erfolgt eine Reaction, und bei fortgesetzter Destillation schwimmen auf dem übergehenden Wasser grofse Krystalle von Benzoësäure in die Vorlage.

Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Styrol.

Beim Vermischen von Styrol mit Nordhauser Schwefelsäure erfolgt eine von heftiger Wärmeentwickelung begleitete Reaction; das Oel wird zähe und nimmt eine dunkle Farbe an. Zusatz von Wasser bewirkt die Abscheidung eines bräunlichen harzigen Körpers. Die von dieser Substanz abfiltrirte Flüssigkeit lieferte nach der Behandlung mit überschüssigem kohlensaurem Baryt ein lösliches Barytsalz, welches wir indessen nicht in krystallinischer Form erhielten. — Die physikalischen Eigenschaften dieser Producte, — wahrscheinlich Analoga des Mitscherlich'schen Sulfobenzids und der Sulfobenzidunterschwefelsäure — sind nichts weniger als zu einer genaueren Untersuchung einladend.

Einwirkung des Broms auf Styrol.

Bromstyrol.

Giefst man überschüssiges Brom auf das flüchtige Storaxöl so erhitzt sich die Masse bis zum Sieden, und es entwickelt sich jedesmal Bromwasserstoffsäure. Das Styrol verwandelt sich

hierbei in eine feste krystallinische Materie von eigenthümlichem Geruche.

Die Bildung von Bromwasserstoffsäure bei dieser Reaction kann vollständig vermieden werden, wenn man das Oel mit kaltem Wasser umgiebt und das Brom tropfenweise zugiefst; indem man abwartet, bis die jedesmalige Wärmeentwicklung sich wieder verloren hat, erhält man dasselbe Product, allein es entwickelt sich hierbei keine Spur von Bromwasserstoff.

Die gebildete krystallinische Materie ist unlöslich in Wasser, ertheilt ihm aber ihren höchst eigenthümlichen penetranten Geruch und Geschmack, welche gleichzeitig an Citronenöl und Wachholderbeerenöl erinnern. Sie ist dagegen in hohem Grade löslich in Alkohol und fast unbegrenzt in Aether. Wir haben uns vergeblich bemüht, durch langsames Verdampfen alkoholischer oder aetherischer Lösungen ausgebildetere Krystalle zu erhalten. Die siedend gesättigte Lösung in Alkohol läfst die Verbindung beim Erkalten in Gestalt eines Oeles fallen, welches den Boden des Gefäfses bedeckt und nicht selten weit unter der Erstarrungstemperatur noch flüssig bleibt, dann aber durch Schütteln plötzlich fest wird. — Die Verbindung schmilzt unter siedendem Wasser. — Sie wird durch eine alkoholische Kalilösung zersetzt, wodurch Bromkalium und gleichzeitig ein anderes bromhaltiges Product gebildet wird.

Die Präparate, welche wir der Analyse unterwarfen, waren von verschiedener Darstellung; diejenigen, welche zu Analyse I. und II. verwendet wurden, waren geradezu durch Behandlung von Styrol mit überschüssigem Brom dargestellt worden. Das erhaltene, etwas gelb gefärbte Product wurde mit Weingeist gewaschen, bis es weifs erschien, alsdann in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und mit derselben Flüssigkeit so lange gewaschen, bis jede Spur von Bromwasserstoffsäure, welche sich bei der Darstellung in reichlicher Menge entwickelt hatte, entfernt war. Für Analyse III. und IV. war die Substanz mit grofser

Vorsicht dargestellt worden; es hatten sich kaum Spuren von Bromwasserstoff erzeugt, welche in ähnlicher Weise entfernt wurden.

Die Verbrennungen, welche sämmtlich mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt wurden, lieferten folgende Zahlen :

I. 0,3950 Grm. Substanz gaben
0,5150 » Kohlensäure und
0,1155 » Wasser.

II. 0,3095 » Substanz gaben
0,4085 » Kohlensäure und
0,0920 » Wasser.

III. 0,3650 » Substanz gaben
0,4850 » Kohlensäure und
0,1047 » Wasser.

IV. Zur Bestimmung des Broms wurde die Substanz mit Aetzkalk sorgfältig gemischt und in einer Verbrennungsröhre geglüht. Die geglühte Masse wurde alsdann in Salpetersäure gelöst, filtrirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt.

Auf diese Weise behandelt, gaben
0,2668 Grm. Substanz
0,3805 » Bromsilber.

Diesen Analysen entsprechen folgende Procente :

	I.*)		II.		III.		IV.
Kohle	35,85	—	35,99	—	36,23	—	—
Wasserstoff . . .	3,23	—	3,27	—	3,18	—	—
Brom	—	—	—	—	—	—	59,83

welche in Aequivalente übersetzt, zu der Formel

$$C_{16}\ H_8\ Br_2$$

*) Der Verlust an Kohlenstoff, welchen Analyse I. und II. zeigen, rührt offenbar daher, dafs die verbrannte Substanz durch ein bromreiche-

führen, wie sich aus der Betrachtung der folgenden theoretischen Werthe ergiebt :

16 Aeq. Kohle	1200,00	—	36,85
8 » Wasserstoff	100,00	—	3,07
2 » Brom	1956,61	—	60,06
1 Aeq. Bromstyrol	3256,61	—	100,00

Einwirkung des Chlors auf Styrol.
Chlorstyrol.

Durch die Behandlung mit Chlor bildet sich aus dem Styrol eine Verbindung, welche dem Bromstyrol analog ist. Die Chlorverbindung ist flüssig, sie besitzt denselben charakteristischen Geruch und Geschmack, wie die Bromverbindung.

Es ist in hohem Grade schwierig, das chlorhaltige Product im reinen Zustande darzustellen. Leitet man Chlorgas in Styrol, so wird es mit Begierde absorbirt, und es entwickelt sich, wenn der Chlorstrom nicht zu rasch geht, die Temperatur niedrig gehalten, und der directe Zutritt der Sonnenstrahlen vermieden wird, keine Chlorwasserstoffsäure. Durch längere derartige Behandlung verwandelt sich das Styrol in ein dickflüssiges Liquidum, welches Chlorstyrol ist. Sobald man an der Bildung von Chlorwasserstoffsäure erkennt, dafs kein freies Styrol mehr vorhanden ist, mufs der Chlorstrom unterbrochen werden. Die Entwicklung von Salzsäure zeigt an, dafs die Zersetzung weiter geht, indem sich Substitutionsproducte bilden, in welchen weniger Wasserstoffaequivalente sind, als im Styrol, während das Chlorstyrol eine einfache Verbindung von Chlor und Styrol ist, oder doch so betrachtet werden kann.

Wir haben zum öfteren das erste Product der Einwirkung

---

res Product verunreinigt war. Die bei der Darstellung beobachtete Entwicklung von Bromwasserstoffsäure kann nur Folge der Bildung einer solchen Verbindung seyn.

des Chlors auf Styrol dargestellt und analysirt. Die Analysen zeigten jedoch, dafs es uns nur bei einer Darstellung gelungen war, den richtigen Zeitpunkt zu treffen, in welchem die Action des Chlors unterbrochen werden mufste. In allen übrigen Verbrennungen — welche wir defshalb übergehen — erhielten wir immer einen wechselnden, aber stets zu geringen Kohlenstoffgehalt.

Es gaben nämlich bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd

0,3553 Grm. Chlorstyrol
0,7200 » Kohlensäure und
0,1505 » Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende Procente, welche ich mit den theoretischen Zahlen der Formel :

$$C_{16}\ H_8\ Cl_2$$

zusammenstelle.

		Theorie.		Versuch.
16 Aeq.	Kohle	1200,0	— 54,91	— 55,26
8 »	Wasserstoff	100,0	— 4,57	— 4,70
2 »	Chlor	885,3	— 40,52	— —
1 Aeq.	Chlorstyrol	2185,3	— 100,00	

Wird das Chlorstyrol erhitzt, so zersetzt es sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure und Bildung eines neuen öligen Productes. Dieser Körper, welcher wahrscheinlich

$$C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ Cl \end{matrix} \right\}$$

ist, wird in gröfserer Menge erhalten, wenn man das Chlorstyrol mehrmals über Aetzkalk destillirt. Wir haben ihn nicht näher untersucht.

Die aus dem Nitrostyrol für das Styrol abgeleitete Formel:

$$C_{16}\ H_8$$

findet also in der Analyse des Brom- und Chlorstyrols ihre befriedigende Bestätigung.

Läfst man das Chlor fortdauernd und im directen Lichte auf das Styrol einwirken, so entwickelt sich eine aufserordentliche Menge Chlorwasserstoffsäure, und das Oel ist nach mehreren Tagen in eine zähe Flüssigkeit verwandelt, welche indessen noch nicht das letzte Product der Einwirkung des Chlors auf Styrol ist, da sich bei fortgesetzter Behandlung noch immer Salzsäure entwickelt.

Ganz ähnliche Verhältnisse beobachtet man, wenn das Styrol der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure unterworfen wird.

Einwirkung der Wärme auf Styrol.

Metastyrol.

Schon im Vorhergehenden ist der merkwürdigen Veränderung gedacht worden, welche das Storaxoel durch den Einflufs der Wärme erleidet. Wir erwähnten, dafs bei der Rectification des Oeles zuerst eine farblose Flüssigkeit übergeht, welche unverändertes Styrol ist, dafs aber bei einem gewissen Punkte der Inhalt der Retorte dickflüssig wird und beim Erkalten zu einer festen durchsichtigen, glasartigen Masse erstarrt.

Als wir zum ersten Male diese Erscheinung beobachteten, glaubten wir das zur Destillation verwendete rohe Oel, welches längere Zeit in einer zur Hälfte damit angefüllten Flasche gestanden hatte, habe sich an der Luft theilweise in ein Harz verwandelt, welches in dem übrigen Oele gelöst, durch die Verflüchtigung desselben sich ausgeschieden habe. Aehnlichen Vorstellungen scheint sich auch Simon hingegeben zu haben, denn er bezeichnet die bei der Destillation des Styrols in der Retorte zurückbleibende Materie mit dem Namen *Styroloxyd*.

Wir überzeugten uns bald, dafs diese Vorstellung durchaus irrig ist, denn als wir das frisch rectificirte Oel einer zweiten Destillation unterwarfen, sahen wir, dafs in der Retorte wieder eine Quantität festen Rückstandes zurückblieb, der, obwohl nicht so beträchtlich, wie bei der ersten Destillation, immerhin nicht unansehnlich war. Dieselbe Menge blieb nunmehr bei der drit-

ten und vierten Destillation zurück. Die Schnelligkeit, mit welcher sich das Styrol in die feste Materie verwandelt, deutet zur Genüge an, dafs hier von einer Sauerstoffaufnahme nicht die Rede seyn kann. Wir haben uns übrigens von dieser Wahrheit aufserdem noch durch directe Versuche überzeugt. Das Styrol hat in der That so wenig Verwandtschaft zum Sauerstoff, dafs man es Wochen lang mit Luft in Berührung lassen kann, ohne dafs es auch nur seine Farbe bemerklich veränderte. Eine kleine Menge war in einer mit Sauerstoffgas erfüllten Glocke Monate lang über Quecksilber abgesperrt, ohne dafs sich das Volum des Gases entfernt verändert hätte.

Wir erkannten bald, dafs die Umwandlung des Styrols ohne Aufnahme oder Abgabe irgend eines Elementes erfolgt, und lediglich durch eine von der Wärme bewirkte Veränderung der molekularen Construction dieses Körpers bedingt ist. Analyse sowohl als Synthese haben in gleicher Weise dargethan, dafs Styrol und die feste glasartige Materie, für welche wir den Namen *Metastyrol* vorschlagen, dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen.

Das Metastyrol ist, wenn es aus farblosem Styrol dargestellt worden ist, eben so farblos wie dieses und besitzt dieselbe hohe lichtbrechende Kraft *). Dagegen hat es den charakteristischen Geruch und Geschmack, welcher das Styrol auszeichnet, gänzlich verloren, das Metastyrol ist geruch- und geschmacklos. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieser Körper hart und läfst sich mit dem Messer schneiden; beim Erwärmen erweicht er und läfst sich in lange feine Fäden ausziehen, welche die gröfste Aehnlichkeit mit gesponnenem Glase haben. Er ist un-

*) Es dürfte wohl kein fester organischer Körper existiren, welcher die Lichtstrahlen in gleicher Stärke bräche, wie das Metastyrol. Es ist nicht undenkbar, dafs es sehr gut zu manchen optischen Zwecken verwendet werden kann.

löslich in Wasser und Alkohol, sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme. In siedendem Aether löst sich eine kleine Menge desselben auf, welche, wenn man die Lösung freiwilliger Verdunstung überläfst, sich in einer dünnen zusammenhängenden fast durchsichtigen Schichte an das Gefäfs anlegt, die sich ablösen läfst, und alsdann eine täuschende Aehnlichkeit mit dem unter der Schale liegenden Häutchen des Ei's darbietet. Der von dem Aether nicht aufgenommene Antheil quillt in dieser Flüssigkeit zu seinem sechs- bis achtfachen Volumen auf. Diese aufgequollene Masse hält, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, eine grofse Quantität Aether zurück, welche erst beim Erwärmen erweicht. — Auch Terpentinöl löst Spuren von Metastyrol Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Erhitzen verkohlt sie das Metastyrol unter Entwicklung schwefliger Säure. Auf die Einwirkung der Salpetersäure kommen wir später zurück.

Um das Metastyrol von vollkommener Reinheit und in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, bedienten wir uns seines Verhaltens zu Aether. Wir kochten den glasartigen Rückstand so lange mit Aether, bis er sich vollständig in die aufgequollene gallertartige Masse verwandelt hatte, gofsen den Aether, welcher den gröfsten Theil des eingemengten, noch unveränderten Styrols enthalten mufste, ab, und trockneten den Rückstand im Wasserbade, wobei aller Aether entwich und ein weifser, völlig geruch- und geschmackloser poröser Schwamm zurückblieb, welcher sich leicht in ein feines Pulver zerreiben liefs. Dieses Pulver wurde nochmals mit Alkohol ausgekocht, getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

0,2955 Grm. Metastyrol gaben

0,9970 » Kohlensäure und

0,2130 » Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

Kohle	92,05
Wasserstoff	8,00.

Das Styrol enthält :

Kohle	92,30
Wasserstoff	7,70.

Die vorstehende Verbrennung spricht in unzweideutiger Weise. Wenn aber noch irgend ein Zweifel über die identische Zusammensetzung von Styrol und Metastyrol obwalten könnte, so mufs er durch folgenden Versuch entfernt werden.

Wir gossen Styrol in eine Röhre von starkem Glas, und schlossen das offene Ende vor der Lampe. Alsdann wurde die Röhre in ein Oelbad gesenkt, dessen Temperatur 200° C. nicht überstieg. Nach Verlauf einer halben Stunde hatte sich *das Styrol seiner ganzen Masse nach in Metastyrol verwandelt.*

Wir beobachteten ein ähnliches Resultat, als wir Styrol in ein Glaskügelchen einschmolzen, (worin kaum eine Spur Luft zurückgeblieben war) und dasselbe der Temperatur des siedenden Wassers aussetzten. Schon am zweiten Tage war das Oel sehr dickflüssig geworden; am dritten Tage war es vollkommen erstarrt.

Ein Kügelchen von derselben Gröfse hängten wir, während der heifsen Sommermonate, in die Sonne. Auch jetzt erfolgte die Umwandlung, allein es waren nunmehr 3 Wochen erforderlich, um das zu vollenden, was bei einer Temperatur von 200° beinahe augenblicklich Statt fand. Man sieht, dafs sich hier Intensität und Dauer *) der Wirkung, wie überall in der Natur, aequivalent sind; indessen scheint auch das Licht bei der Umwandlung des Styrols eine gewisse Rolle zu spielen, wenigstens zeigte sich eine kleine Menge Styrol, welche bereits vor 5 Jahren von E. Simon an Herrn Professor Liebig gesendet worden war, und seit dieser Zeit in einer dunkeln Schrankecke

---

*) Die wechselnde Ausbeute von Styrol, die man aus verschiedenen Storaxsorten erhält, wird wahrscheinlich durch dieselbe Umbildung bedingt, welche das Oel mit der Zeit erlitten hat.

gestanden hatte, noch eben so flüssig, wie frisch destillirtes Styrol.

Die Umwandlung, welche das Styrol durch die Wärme erfährt, ist um so merkwürdiger, als wir dieses Agens in der Regel in entgegengesetzter Richtung — verflüssigend, oder verflüchtigend — wirken sehen. Nur das Eiweifs bietet in gewisser Beziehung ein Analogon dieser Erscheinung, und diefs verdient hervorgehoben zu werden, denn beide Körper zeigen auch dann noch ein — allerdings nur entfernt — ähnliches Verhalten, wenn man die Temperatur noch weiter steigert.

L. Gmelin *) hat nachgewiesen, dafs coagulirtes Eiweifs, welches man im Papin'schen Digestor mit Wasser bis zu 200° C. erhitzt, wieder flüssig wird, und sich im Wasser zu einer gelben Flüssigkeit löst. Diese Beobachtung ist neuerdings von Wöhler und J. Vogel **) bestätigt worden.

Erhitzt man das Metastyrol in einer kleinen Retorte über einer Spirituslampe, so wird es wieder flüssig, und es destillirt ein farbloses Oel über, welches nichts anderes als reines Styrol ist. Bei vorsichtig geleiteter Destillation bleibt kaum eine Spur irgend eines Rückstandes in der Retorte.

Es wäre möglich gewesen, dafs das durch Destillation des Metastyrols erhaltene Oel wieder ein anderer Körper von derselben Zusammensetzung, wie Styrol und Metastyrol, aber anderen Eigenschaften gewesen wäre. Sorgfältig vergleichende Versuche haben uns indessen von der absoluten Identität des regenerirten Styrols mit dem ursprünglichen überzeugt. Das regenerirte Oel erstarrt mit Brom zusammengebracht augenblicklich zu der sehr charakteristisch riechenden Bromverbindung. Aufser dieser Reaction — welche, wie wir sogleich weiter unten sehen werden, für

---

*) Handbuch, 3te Ausgabe, Bd. II. S. 1053.

**) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLI. S. 238.

sich allein nicht entscheidend gewesen wäre — giebt ferner sein Verhalten in der Wärme den entscheidensten Beweis seiner Identität mit dem Styrol. In eine Röhre eingeschmolzen und auf 200° erhitzt, verwandelt es sich wieder in Metastyrol, welches bei erhöhter Temperatur von Neuem in das gewöhnliche Styrol zurückgeführt wird.

Nachdem wir erkannt hatten, dafs Styrol und Metastyrol dieselbe procentische Zusammensetzung haben, und dafs die Verschiedenheit ihrer physikalischen Eigenschaften nur von einer ungleichen Anordnung der Moleküle herrühren kann, war es von Interesse, wo möglich einige Aufschlüsse über diese Anordnung selbst zu erhalten. Da die specifischen Gewichte der Dämpfe beider Körper nicht mit einander verglichen werden konnten, so blieb wieder nichts übrig, als die Zersetzungsproducte des Metastyrols etwas näher zu betrachten. Da Brom und Chlor nur sehr langsam auf das Metastyrol einwirken, Schwefelsäure aber es verkohlt und beim Schmelzen mit Kalihydrat eine einfache Umbildung in Styrol erfolgt, so wählten wir concentrirte Salpetersäure zur Zersetzung.

Einwirkung der Salpetersäure auf Metastyrol.

Nitrometastyrol.

Gewöhnliche Salpetersäure — kalt oder siedend — greift das Metastyrol nur wenig an. Auch rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht stark ein, beim Sieden aber löst sie das Metastyrol unter Entwickelung von rothen Dämpfen leicht auf. Hat man nicht genug Salpetersäure angewendet, so schlägt sich beim Erkalten das neue Product in Gestalt einer schleimigen Materie nieder. Ist die Säure dagegen in grofsem Ueberschufs vorhanden, so bleibt die Lösung nach dem Erkalten klar, und Wasser schlägt nunmehr eine weifse, käsige Masse nieder, welche bisweilen einen Stich in's Gelbe hat. Man wascht sie mit Was-

ser zur Entfernung der Salpetersäure und dann mit Alkohol, um Spuren von Benzoësäure, welche sich aus anhängendem Styrol gebildet haben könnten, zu entfernen.

Der auf diesem Wege erhaltene Körper, für welchen wir den Namen *Nitrometastyrol* vorschlagen, stellt getrocknet ein weifses oder gelbliches, vollkommen amorphes Pulver dar, unlöslich in Aether, Alkohol und Wasser, löslich dagegen in rauchender Salpetersäure und in Schwefelsäure. Beim gelinden Erhitzen verbrennt es mit einer schwachen Verpuffung, wie sie viele Körper zeigen, welche die Elemente der Untersalpetersäure enthalten und Verbreitung eines auffallenden Geruchs nach Bittermandelöl. Da die physikalischen Eigenschaften dieser Substanz nicht leicht ein Urtheil über die Reinheit derselben gestatteten, so verbrannten wir sie, um wo möglich einen Anhaltspunkt zur Beantwortung dieser Frage zu gewinnen. Nach einigen Analysen erkannten wir, dafs das neue Zersetzungsproduct, wenn sich die Salpetersäurelösung beim Erkalten stark trübt, noch eine kleine Menge unzersetzten Metastyrols enthält. Man überzeugt sich hiervon sehr leicht, wenn man die Substanz in concentrirter Schwefelsäure auflöst, wobei das unveränderte Metastyrol ungelöst zurückbleibt. Hält man dagegen die Auflösung des Metastyrols in Salpetersäure zu lange im Sieden, so erhält man beim Fällen mit Wasser ein Gemenge, welches zum bei weitem gröfseren Theile aus Nitrometastyrol besteht, gleichzeitig aber ein zweites kohlenstoffärmeres und stickstoffreicheres Product enthält. Man erhält das Nitrometastyrol rein, wenn man das Metastyrol in einer Quantität siedender Säure löst, welche gerade hinreicht, um es beim Erkalten gelöst zu erhalten. So lange noch die Lösung, wenn man ein Paar Tropfen auf ein Uhrglas giefst, sich trübt, mufs man noch Salpetersäure zusetzen.

Die Analyse des auf die angegebene Weise dargestellten Productes lieferte folgende Resultate :

I.	0,3235	Grm.	Nitrometastyrol gaben
	0,7230	»	Kohlensäure und
	0,1325	»	Wasser.
II.	0,2830	»	Nitrometastyrol gaben
	0,6535	»	Kohlensäure und
	0,1330	»	Wasser.
III.	0,2865	»	Nitrometastyrol gaben
	0,1170	»	Wasser.
IV.	0,3142	»	Nitrometastyrol gaben
	0,1278	»	Wasser.

V. Der Stickstoff wurde nach dem Dumas'schen Verfahren durch Verbrennung der Substanz in einer Atmosphäre von Kohlensäure dem Volum nach bestimmt.

0,6125 Grm. Nitrometastyrol gaben auf diese Weise 53 c. c. Stickstoff bei 329''' Bar. und 9° C. Therm.

In Procenten :

	I.		II.		III.		IV.	V.
Kohle	60,95	—	61,69		—		—	—
Wasserstoff	4,55	—	5,26	—	4,53	—	4,51	—
Stickstoff	—		—		—		—	10,06

Diesen Zahlen entspricht die Formel :

$$C_{14}\ H_6\ N\ O_4,$$

wie sich aus folgender Vergleichung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt :

		Theorie				Mittel der Vers.
14 Aeq.	Kohle	1050,00	—	61,69	—	61,32
6 »	Wasserstoff	75,00	—	4,40	—	4,71
1 »	Stickstoff	177,04	—	10,40	—	10,06
4 »	Sauerstoff	400,00	—	23,51		—
1 »	Nitrometastyrol	1702,04	—	100,00.		

Nimmt man an — und diese Annahme ist die wahrscheinlichste — dafs das Nitrometastyrol zu dem Metastyrol in derselben Beziehung stehe, wie das Nitrostyrol zum Styrol, oder das Nitrobenzid zum Benzol, dafs nämlich 1 Aeq. Wasserstoff in dem Kohlenwasserstoff durch die Elemente der Unter-

salpetersäure vertreten ist, so ergiebt sich für das Metastyrol die Formel :

$$C_{14} H_7 ,$$

woraus man sieht, dafs sich bei der molekularen Umwandlung des Körpers :

$$C_{16} H_8 ,$$

die in einem Aequivalente der neuen Verbindung befindliche Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffaequivalenten um ein Achtel der ursprünglichen verringert hat.

Die Formel des Nitrometastyrols unterscheidet sich nur durch den Mindergehalt eines Wasserstoffaequivalentes von der Anthranilsäure und dem Protonitrobenzoén, deren gemeinschaftliche Formel :

$$C_{14} H_7 N O_4 .$$

Ganz neue Untersuchungen *) haben nun nachgewiesen, dafs das Protonitrobenzoén bei der Destillation mit Kalk eben so wie die Anthranilsäure in Kohlensäure und Anilin zerfällt. Das Nitrometastyrol ist ein dem Nitrobenzoén vollkommen analoger Körper, wir erwarteten demgemäfs unter ähnlichen Umständen die Bildung einer Base von der Formel :

$$C_{12} H_6 N.$$

Der Versuch hat jedoch nicht unserer Erwartung entsprochen. Destillirt man ein Gemenge von Kalk und Nitrometastyrol, so erfolgt eine sehr complicirte Reaction, eine grofse Menge Kohle scheidet sich aus, während sich Ammoniak entwickelt und gleichzeitig eine verhältnifsmäfsig geringe Quantität eines braungefärbten Oeles übergeht. Behandelt man dieses Oel mit Chlorwasserstoffsäure, so löst sich ein Theil desselben auf und die klar filtrirte Lösung scheidet auf Zusatz von Alkalien wieder

---

*) Neue Bildungsweisen des Anilins; von Dr. J. S. Muspratt und Dr. A. W. Hofmann (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LIII S. 221).

ein basisches Oel ab. Dieses Oel ist nichts anderes als ***Anilin.*** Man erkennt es sogleich an der dunkelvioletten Färbung, welche es mit Chlorkalklösung hervorbringt, und an der gelben Farbe, welche seine Lösung in Säuren dem Fichtenholz ertheilt. Die Bildung dieser Base aus dem Nitrometastyrol ist, da dieselbe mehr Wasserstoff enthält als die ursprüngliche Substanz, jedenfalls das Resultat einer sehr complicirten Umsetzung, welche sich nicht in einer einfachen Gleichung verfolgen läfst.

Folgende Zusammenstellung umfafst die in dieser Abhandlung untersuchte Reihe von Verbindungen :

Styrol	$C_{16}\ H_8$.
Bromstyrol	$C_{16}\ H_8\ Br_2$.
Chlorstyrol	$C_{16}\ H_8\ Cl_2$.
Nitrostyrol	$C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ NO_4 \end{matrix} \right\}$
Benzoylwasserstoff (?)	$C_{14}\ H_5\ O_2,\ H$.
Benzoësäure	$C_{14}\ H_5\ O_3,\ HO$.
Nitrobenzinsäure	$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_3,\ HO$.
Metastyrol	$C_{14}\ H_7$.
Nitrometastyrol	$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right\}$.

Die auf den vorhergehenden Blättern mitgetheilten Versuche haben dargethan, dafs der aus dem Storax erhaltene Kohlenwasserstoff durch die Formel :

$$C_{16}\ H_8$$

repräsentirt werden mufs. Diefs ist aber derselbe Ausdruck, welcher auch dem Kohlenwasserstoff zukommt, der sich, dem Benzol analog, durch Austreten von 2 Aeq. Kohlensäure aus dem Zimmtsäurehydrat bildet.

Sind Styrol und Cinnamol identisch?

Diese Frage mufs sich nothwendig aufdrängen, wenn man bedenkt, dafs der Storax grofse Quantitäten Zimmtsäure enthält und dafs dieser Balsam den Ansichten neuerer ausgezeichneter Pharmakologen, wie Th. W. Martius*) zufolge nicht durch Incision sondern durch eine Art von Schwellungsprocefs gewonnen wird. Wie leicht wäre es möglich, dafs bei dieser Operation ein Theil der Zimmtsäure in Cinnamol und Kohlensäure zersetzt worden wäre, wissen wir doch, dafs sich der Dampf der Benzoësäure, durch eine glühende Röhre geleitet, mit Leichtigkeit in Kohlensäure und Benzol zerlegt?

Die Angaben, welche wir von verschiedenen Chemikern über das Cinnamol besitzen sind in hohem Grade von einander abweichend. Simon und Marchand stellten diesen Körper durch Destillation von Zimmtsäure mit Aetzkalk dar. Denselben Weg schlug Herzog**) ein; er erhielt eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei der Rectification ein leichtes farbloses Liquidum lieferte, während eine gelbbraune, schwere Flüssigkeit in der Retorte zurückblieb. Das auf diese Weise gewonnene Cinnamol (von Simon und Marchand Cinnamomin genannt) siedet bei 89° und besitzt ein specifisches Gewicht von 0,88.

Nach den Versuchen von Mitscherlich***) kann auf die angegebene Weise kein Product von constantem Siedpunkt erhalten werden. Er betrachtet das bei der Rectification übergehende Product als ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe von gleicher Zusammensetzung, und vermuthet, dafs es Benzol enthält.

Endlich haben Gerhardt und Cahours†) angegeben,

---

*) Grundrifs der Pharmakognosie des Pflanzenreichs S. 346.

**) Arch. der Pharm. 2. Reihe Bd. XX S. 167.

***) Monatsbericht der Berliner Akademie und Lehrbuch. 4. Aufl. Bd. I S. 179.

†) Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. I p. 60 und Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXXVIII S. 96.

dafs ein Gemenge von 1 Theil Zimmtsäure und 4 Theile Baryt bei der Destillation ein Oel von constantem Siedpunkt liefert.

Die Formel :

$$C_{16}\ H_8$$

wurde durch die Bestimmung der Dampfdichte und durch die Analyse einer Bromverbindung controlirt.

Was die beiden letztgenannten Chemiker von den Eigenschaften des Cinnamols (Cinnamens) angeben, stimmt nun allerdings in hohem Grade mit dem überein, was wir am Styrol beobachtet haben. Das Cinnamol siedet nach Gerhardt und Cahours bei 140°. Es giebt mit Chlor eine flüssige, mit Brom eine krystallisirbare, nach der Formel :

$$C_{16}\ H_8\ Br_2$$

zusammengesetzte Verbindung ein und liefert bei der Einwirkung von Salpetersäure einen Körper, welcher Benzoësäure zu seyn scheint. In einem Punkte aber unterscheiden sich beide Körper von einander; dem Cinnamol geht die Fähigkeit ab durch die Wärme in eine isomere feste Verbindung verwandelt zu werden. Gerhardt und Cahours erwähnen in ihrer Abhandlung nichts von dieser Erscheinung, und doch hätte sie ihnen bei der Bestimmung der Dampfdichte nicht entgehen können. Diese Bestimmung hätte in der That bei der angegebenen Temperatur gar nicht gemacht werden können. Wir haben Styrol 3 — 4 Stunden lang in einem Oelbade einer Temperatur von 182° (derselben, bei welcher Gerhardt und Cahours ihre Dichtigkeitsbestimmung vornahmen) ausgesetzt, ohne dafs wir im Stande gewesen wären, es zu verflüchtigen. Stets blieb eine beträchtliche Menge von Metastyrol zurück.

Um jedoch in dieser Beziehung zu einem sicheren Resultate zu gelangen, haben wir das Cinnamol selbst dargestellt und zu dem Ende Zimmtsäure sowohl mit Kalk als Baryt destillirt.

Was zuerst die Einwirkung des Kalkes anlangt, so sind wir, wie sich erwarten liefs, genau zu den Resultaten gelangt, welche

Mitscherlich gefunden hat. Das übergehende Product ist ein Gemenge verschiedener Körper. Auch hinsichtlich des Benzolgehaltes fanden wir Mitscherlich's Vermuthung vollkommen bestätigt. Der von Herzog unter dem Namen *Cinnamol* beschriebene Körper war offenbar Benzol, dem nur Spuren von andern Materien beigemengt waren. Schon der Siedpunkt und das specifische Gewicht, welche Herzog angiebt, sprechen in hohem Grade dafür.

Da wir eine nicht unbeträchtliche Quantität Zimmtsäure mit Kalk destillirt hatten, so gelang uns der Beweis dieser Identität sehr leicht auf folgende Art. Das rectificirte Product unterwarfen wir nochmals einer fractionirten Destillation. Das Oel, welches unter 100° C überging, wurde besonders aufgefangen, alsdann mit rauchender Salpetersäure behandelt und der Einwirkung eines Reductionsmittels ausgesetzt. Wir erhielten *Anilin*, das sich an seinen charakteristischen Eigenschaften leicht erkennen liefs.

Es war wahrscheinlich, dafs der bei höherer Temperatur siedende Antheil Cinnamol enthielt. Wir suchten es durch fractionirte Destillation daraus zu gewinnen, konnten aber keine Flüssigkeit von constantem Siedpunkte erhalten; der Thermometer stieg zuletzt bis über 200°. Der bei 140° übergehende Antheil gestand durch Zusatz von Brom alsbald zu einer weifsen krystallinischen Masse, welche sowohl hinsichtlich des Ansehens, als auch hinsichtlich des Geruchs die frappanteste Aehnlichkeit mit Bromstyrol hatte. Diese krystallinische Verbindung war höchst wahrscheinlich *Bromcinnamol*, denn Styrol konnte in der Flüssigkeit nicht vorausgesetzt werden, da sie bei der häufig wiederholten Destillation niemals auch nur den geringsten festen Rückstand hinterliefs.

Das nach dem Verfahren von Gerhardt und Cahours durch Destillation von Zimmtsäure mit Baryt erhaltene Cinnamol, stellte nach der Rectification eine farblose Flüssigkeit dar,

welche hinsichtlich ihres Geruchs grofse Aehnlichkeit mit dem Styrol besafs, obwohl das Cinnamol etwas angenehmer riecht. Mit Brom erstarrte diese Flüssigkeit sogleich zu einer Krystallmasse, welche mit Bromstyrol die allergröfste Aehnlichkeit hatte. Wir erhielten leider nicht genug, um den Siedpunkt bestimmen zu können.

Um aber dennoch zu einem sicheren Urtheile zu gelangen, schlossen wir das bei 140° übergehende Product der Destillation von Zimmtsäure mit Kalk vor der Lampe in eine feste Röhre ein. Eine andere Röhre füllten wir mit dem nach Gerhardt und Cahours dargestellten Cinnamol, mehrere andere endlich mit Styrol. Alle diese Röhren wurden gleichzeitig in ein Oelbad von beiläufig 200° C gesenkt. Nach etwa einer halben Stunde liefsen wir das Bad erkalten; als die Röhren herausgezogen wurden, ergab sich, dafs alles Styrol fest geworden war, während das durch Kalk und Baryt aus der Zimmtsäure dargestellte Product an seiner Leichtbeweglichkeit nichts verloren hatte.

Dieser Versuch scheint auf den ersten Anblick die Identität des Styrols und Cinnamols entscheidend zu verneinen. Wenn man jedoch bedenkt, dafs das durch Destillation mit Kalk erhaltene Product jedenfalls aufser Cinnamol auch noch andere Verbindungen enthielt, die durch Einwirkung von Baryt dargestellte Substanz wegen ihrer geringen Menge in dieser Beziehung nicht näher untersucht werden konnte, so sieht man, dafs die definitive Erledigung dieser Frage nichtsdestoweniger späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben mufs.

Sollten diese Untersuchungen indessen die Verschiedenheit von Cinnamol und Styrol auf eine unwiderlegliche Art erweisen, so würde es von höchstem Interesse seyn, die Materie kennen zu lernen, aus welcher das Styrol entsteht. Zu diesem Ende wäre es vor allen Dingen wünschenswerth, etwas über die Gewinnungsweise des Styrax liquidus zu erfahren. Die einzigen

zuverlässigen Nachrichten, welche wir in dieser Beziehung besitzen, sind nach Martius*) diese, dafs er über Suez und Triest eingeführt wird, von den Orientalen *Cotter-Mija* genannt wird, und von einem Baume stammt, welcher *Rosa Mallas* heifst. Von diesem Baume werden nach Martius zwei Producte gewonnen das eine, der gewöhnliche Styrax liquidus, durch Schwellung, das andere ein im Handel äufserst selten vorkommender Balsam durch Incision. Eine Untersuchung dieses letzteren wäre aber gerade von besonderem Interesse.

Nachschrift.

Die vorstehende Arbeit war bereits in ihren Hauptfragen vollendet, als uns die Untersuchung der Destillationsproducte des Drachenblutes von Glénard und Boudault **) zu Gesichte kam.

Schon früher war eine kurze Notiz über diese Arbeit der französischen Akademie vorgelegt worden ***). Diese Notiz enthielt nichts, was uns hätte ahnen lassen können, dafs die Destillationsproducte des Drachenblutes in irgend einer Beziehung mit unserer Untersuchung über den flüssigen Storax stehen könnten. Die neuerdings erschienene Abhandlung dagegen, welche sehr viele wesentliche Berichtigungen des früher mitgetheilten enthält, liefs uns auf den ersten Blick den Zusammenhang erkennen, welcher zwischen unseren Arbeiten obwaltet, und da die Herren Glénard und Boudault in ihrer Untersuchung einige sehr auffallende und schwer verständliche Resultate

---

*) Briefliche Mittheilung.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. 3e sér. T. VI. p. 250.

***) Ebendaselbst T. I. p. 274 und Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII. S. 343.

mitgetheilt haben, zu deren Erklärung wir in Folge unserer Versuche den Schlüssel in Händen haben, so können wir nicht umhin, zum Schlusse dieser Abhandlung einige Bemerkungen über die Versuche der französisshen Chemiker folgen zu lassen.

Glénard und Boudault erhielten bei der Destillation des Drachenblutes aufser Wasser und etwas Aceton und Benzoësäure eine rothbraune ölartige Flüssigkeit, welche ein Gemenge verschiedener Körper ist, aus welchen sie zwei Kohlenwasserstoffe isolirt haben, die sie mit den Namen *Dracyl* und *Draconyl* bezeichnen.

Zu ihrer Darstellung ward das rohe Oel einer neuen Destillation unterworfen und das Destillat, welches unter 180° C. übergeht, besonders aufgefangen. Es enthält das Dracyl und Draconyl. Um sie zu trennen, mufs das Gemenge mehrmals für sich bei einer niedrigen Temperatur, welche den Siedpunkt niemals erreicht, destillirt werden. Das Uebergehende ist eine farblose Flüssigkeit und besteht aus Dracyl, welchem noch eine kleine Menge Draconyl beigemengt ist, der feste Rückstand in der Retorte ist Draconyl.

Um das Dracyl von dem *in seinem Dampfe aufgelösten und mit übergegangenen Draconyl* zu befreien, soll man es nach der Angabe Glénard's und Boudault's mehrmals über Kalihydrat destilliren. Das Kali scheint hierbei keine Verbindung mit dem Draconyl einzugehen, *sondern es nur in eine Modification überzuführen, in welcher es im Dracyl unlöslich ist.*

Das in der Retorte zurückbleibende Draconyl wird zur Entfernung des Dracyls mehrmals mit Alkohol gewaschen und alsdann eine Zeit lang auf 150° erhitzt, wodurch die letzten anhängenden Spuren Dracyl entweichen.

Das reine Draconyl stellt nach den Angaben Glénard's und Boudault's eine feste farblose Masse von glänzendem An-

sehen dar, welche unlöslich ist in Wasser, Alkohol und Aether, ebenso in Kalilauge, welche sich dagegen beim Erwärmen in fetten und ätherischen Oelen auflöst.

Das Draconyl ist nicht flüchtig, allein man kann es mit Hülfe eines andern Kohlenwasserstoffs destilliren. (Il n'est point volatil; toutefois, il peut distiller à la faveur d'un autre hydrogène carboné).

Nach der Analyse von Glénard und Boudault enthält das Draconyl auf je zwei Aequivalente Kohlenstoff ein Aequivalent Wasserstoff. Die Untersuchung eines durch die Einwirkung der Salpetersäure gebildeten Productes, für welches sie die Zusammensetzung

$$C_{14}\ H_6\ N\ O_4$$

ermittelten und den Namen Nitrodraconyl vorschlugen, führte sie für das Draconyl zu der Formel:

$$C_{14}\ H_7.$$

Wird das Draconyl in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Röhre eingeschlossen einer höheren Temperatur ausgesetzt, so verwandelt es sich in eine gelbe Flüssigkeit, welche bei 140° C. siedet und dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das Draconyl selbst.

So weit die Angaben Glénard's und Boudault's.

Indem man die Resultate dieser Chemiker mit unserer Untersuchung vergleicht, erkennt man auf den ersten Blick, *dafs das Metastyrol und das Draconyl identisch sind.*

Zugleich findet ein Punkt in der Arbeit über das Drachenblut, welcher ganz unverständlich ist, die befriedigendste Erklärung. Man begreift nämlich nicht, wie ein Körper von den Eigenschaften des Draconyls, von dem Glénard und Boudault selbst angeben, dafs er für sich durchaus nicht flüchtig sey, mit Hülfe eines anderen Kohlenwasserstoffes destilliren kann. Wir besitzen zwar in der Benzoësäure einen Körper, welcher für sich

ganz feuerbeständig, mit den Dämpfen siedenden Wassers sich in nicht unbeträchtlicher Menge verflüchtigt, allein diese Mengen sind immer nur Spuren im Verhältnifs zu der Quantität des Wasserdampfes.

Das Räthsel löst sich aber in sehr einfacher Weise, wenn man unsere Versuche zu Rathe zieht. *Das Draconyl (Metastyrol) ist in dem rohen Destillate des Drachenblutes offenbar nicht als solches, sondern in der Form von Styrol enthalten.* Erst bei der zweiten Destillation hat sich dieses Styrol durch den Einflufs der Wärme in Metastyrol (Draconyl) verwandelt. Man begreift jetzt, warum man das Gemenge mehrmals für sich destilliren mufs, um das Draconyl zu erhalten, und warum das übergehende Dracyl hartnäckig kleine Mengen Draconyl (d. i. in diesem Falle Styrol) zurückhält, welche sich nur durch anhaltendes Erhitzen mit Kalihydrat entfernen lassen. Das Kalihydrat ist hier ganz unwesentlich; die Trennung wird lediglich durch die Einwirkung der Wärme bewerkstelligt. Am sichersten und vollkommensten würde die Scheidung auf die Weise gelingen, dafs man das Gemenge in ein festes Glas einschlöfse und eine Stunde in ein Oelbad von 200° einsenkte. Nach dem Oeffnen des Gefäfses würde man das Dracyl geradezu von dem Metastyrol (Draconyl) abdestilliren können.

Obwohl bei einer genauen Vergleichung über die Identität des Metastyrols und Draconyls nicht der leiseste Zweifel herrschen kann, so schien es uns nichts desto weniger wünschenswerth, unsere Behauptung durch den Versuch zu constatiren. Der Experimentalbeweis war geliefert, sobald es uns gelang, aus dem Destillate des Drachenblutes Styrol oder eine seiner Verbindungen darzustellen. Wir verdanken der Güte des Hrn. Dr. J. S. Muspratt eine Quantität des bei der Rectification des rohen Productes übergehenden Oeles (bis 180° C. aufgefangen). Unterwirft man dieses Oel einer neuen Destilla-

tion, so geht im Anfang fast nur Dracyl, dann ein Gemenge von Dracyl und Styrol, endlich aber, kurz ehe das Metastyrol (Draconyl) in der Retorte erstarrt, fast reines Styrol über. Mit Brom zusammengebracht, gesteht es augenblicklich zu einer festen Krystallmasse, welche alle Eigenschaften des Bromstyrols besitzt. Auf diese Reaction ist jedoch weniger Gewicht zu legen, da, wie wir uns überzeugten, auch das Dracyl mit Brom eine feste, in schönen Nadeln krystallisirende Verbindung eingeht. Um jeden Zweifel zu verbannen, füllten wir eine Quantität dieser Flüssigkeit in eine starke Glasröhre und senkten sie, nachdem sie vor der Lampe geschlossen worden war, in ein Oelbad von 200° C. Als wir sie nach Verlauf einer Stunde herauszogen, war der Inhalt zwar nicht vollkommen fest geworden, aber das ursprünglich leicht bewegliche Liquidum hatte sich in eine Gallerte von zähester Consistenz verwandelt, welche nach dem Erkalten der Röhre sich kaum mehr bewegte. Das Styrol hatte offenbar noch eine kleine Menge Dracyl enthalten.

Das Auftreten des Styrols unter den Destillationsproducten von Storax und Drachenblut bringt diese beiden Stoffe in eine nähere Beziehung zu einander; wahrscheinlich enthalten sie beide dasselbe oder ein ähnliches Princip, welches sich bei der Destillation auf gleiche Weise zerlegt. Die Isolirung desselben wäre von besonderem Interesse; zu dem Ende müfste aber die Analyse der Harze auf eine andere Weise angegriffen werden, als diefs bis jetzt in der Regel geschehen ist. *Zimmtsäure* ist bis jetzt in dem Drachenblut nicht wahrgenommen worden.

Ueber die Zersetzung des Schwefelcyanammoniums und die Constitution der Schwefelblausäure;

von *Justus Liebig.*

In einer Abhandlung, welche ich vor eilf Jahren in diesen Annalen (X. Bd. S. 1) bekannt machte, habe ich das Verhalten des Schwefelcyanammoniums in der Wärme, so wie die Veränderungen beschrieben, welche ein Hauptproduct der vor sich gehenden Zersetzung, das Melam, durch die Einwirkung der Säuren und Alkalien erleidet. Es hat sich in dieser Untersuchung herausgestellt, dafs die Zersetzungsweise des Schwefelcyanammoniums der des Harnstoffs analog ist. Der Harnstoff liefert unter diesen Umständen cyanursaures Ammoniak, das Schwefelcyanammonium einen Körper, den man als cyanursaures Ammoniak betrachten kann, von dem sich die Elemente des Wassers getrennt haben, und der sich durch die Einwirkung von Säuren und Alkalien in Folge des Hinzutritts von Wasser in Cyanursäure und Ammoniak in der That zurückführen läfst.

Wenn wir von 1 Atom wasserfreier Cyanursäure und 1 Atom Ammoniak 3 Atome Wasser austreten lassen, so bleibt eine Verbindung von Stickstoff und Cyan in den nämlichen Verhältnissen, wie sie in dem von mir beschriebenen Radical *Mellon* enthalten sind, eine Stickstoffverbindung, welche der Cyanursäure correspondirt.

1 At. Cyanursäure	$C_6 N_3 O_3$
1 „ Ammoniak	$N H_3$
	$C_6 N_4 H_3 O_3$
— 3 At. Wasser	$H_3 O_3$
bleibt Mellon	$C_6 N_4$.

Die Elemente dieses Mellon's, in Verbindung mit Ammoniak,

hat man in dem Melam, worauf schon Poggendorf in dem 37. Band seiner Annalen aufmerksam machte.

Das Schwefelcyanammonium enthält die Elemente von Schwefelkohlenstoff, Ammoniak, Melam und Schwefelwasserstoff.

4 At. Schwefelcyanammonium

$= 4\ (C_2\ N\ S_2 + NH_4) =$	$C_2\ \ S_4$	Schwefelkohlenstoff
$= C_8\ N_8\ S_8\ H_{16} =$	$N_4\ H_{12}$	Ammoniak
	$C_6\ N_4$	Mellon
	$H_4\ S_4$	Schwefelwasserst.

In diese Form gebracht, erklärt sich die Zersetzung dieses Salzes leicht, der dritte Theil seines Kohlenstoffs trennt sich davon als Schwefelkohlenstoff, es entwickelt sich der übrige Schwefel als Schwefelwasserstoff, beiden folgt eine gewisse Menge Ammoniak, und es bleibt im Rückstand, je nach der Temperatur, ein gelber Körper, der sich wie Mellon verhält, insofern er beim Glühen Cyangas und Stickgas liefert, oder wenn die Einwirkung der Wärme schwächer war, Verbindungen, welche die Elemente von Mellon und Ammoniak enthalten.

Dieser Rückstand ist, wie sich leicht erklärt, von der wechselndsten Zusammensetzung, stets und unter allen Umständen ist er aber überführbar in Cyanursäure und Ammoniak. Ich habe gezeigt, dafs das Melam als Hauptproduct einer mäfsigen Temperatur darin enthalten ist, ein Körper, welcher die Elemente von einem Atom Mellon und drei Atomen Ammoniak enthält.

$$1 \text{ At. Melam } C_{12}\ N_{11}\ H_9 = 2\ (C_6\ N_4) + 3\ NH_3.$$

Mit Alkalien oder schwachen Säuren behandelt, entsteht daraus Melamin, Ammelin, Ammelid, Körper, die sich alle unter die Form von Mellonverbindungen bringen lassen; keiner davon, namentlich nicht wie Gerhardt glaubt das Melamin, ist fertig gebildet im Melam enthalten, denn es müfste sich durch heifses Wasser daraus ausziehen lassen, was nicht der Fall ist.

		Mellon.	Ammoniak.	Wasser.
Melamin	$C_6\,N_6\,H_6$	$= C_6\,N_4$	$+ \; N_2\,H_6$	
Ammelin	$C_6\,N_5\,H_5\,O_2$	$= C_6\,N_4$	$+ \; N\,H_3$	$+ \; H_2\,O_2$
Ammelid	$C_{12}\,N_9\,H_9\,O_6$	$= 2(C_6\,N_4)$	$+ \; N\,H_3$	$+ \; H_6\,O_6$.

Da sich das Mellon für sich in Cyansäure und Ammoniak überführen läſst, so ergiebt sich die Erklärung der Bildung dieser beiden Producte aus dem Melam und den andern Körpern von selbst.

Der eigentliche Zweck dieser Notiz ist die Angabe einer neuen Methode zur Darstellung des Mellonkaliums, zu welcher mich diese Betrachtungsweise geführt hat. Das Melam oder richtiger vielleicht, der Rückstand von der Destillation des Schwefelcyanammoniums läſst nämlich sich hierzu mit dem gröſsten Vortheil anwenden, man erhält allen Kohlenstoff desselben als Mellonkalium, wenn man rohes gut ausgewaschenes und ganz trocknes Melam mit seinem gleichen Gewicht trocknen Schwefelcyankaliums in einer Retorte bei mäſsiger Glühhitze zum Schmelzen bringt, und so lange darin erhält, bis sich kein Ammoniak, Schwefelkohlenstoff oder Schwefelwasserstoff mehr entwickelt. Zweckmäſsig ist, das Schwefelcyankalium zuerst in der Retorte in glühenden Fluſs zu bringen und das scharfgetrocknete Melam sodann einzutragen. Wird die gutgeflossene Masse nach der Beendigung der Zersetzung in siedendem Wasser gelöst und die Auflösung mit Alkohol gemischt, so gesteht sie zu einem Brei feiner Krystalle von Mellonkalium, welcher durch Auswaschen mit Weingeist von allem Schwefelcyankalium befreit, auf's Neue in Wasser gelöst und mit Thierkohle behandelt werden muſs, um das Mellonkalium in einer neuen Krystallisation blendend weiſs zu erhalten. In dieser Weise ist denn doch zuletzt der Zweck, den zu erreichen ich in der Destillation des Schwefelcyanammoniums gehofft hatte (diese Annalen Bd. XV. p. 10) nämlich die Darstellung einer Mellonverbindung, erzielt worden.

Ich habe bei dieser Gelegenheit die Zersetzung, welche das Schwefelcyanammonium durch den Einflufs einer höheren Temperatur erfährt, einer wiederholten Untersuchung unterworfen und mich dazu des Salzes für sich und einer Mischung von Schwefelcyankalium und Salmiak bedient. Das hierzu angewendete Schwefelcyankalium war aus absolutem Alkohol krystallisirt; es wurde daraus in zolllangen und eben so breiten vollkommen farblosen, wasserhellen Blättern erhalten, die an der Luft nicht zerflossen; zur Darstellung desselben dient am besten das Halbschwefelcyankupfer, was durch Schwefelammonium leicht in Schwefelkupfer und Schwefelcyanammonium zerlegt wird, oder man bereitet sich Schwefelcyanwasserstoff durch Zersetzung des basischen Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoffsäure und sättigt diese mit Ammoniak. Aus dem Schwefelcyankalium läfst sich durch wechselseitige Zersetzung mit Ammoniaksalzen das Schwefelcyanammonium nicht rein erhalten. Eine Mischung von gleichen Aequivalenten Salmiak und Schwefelcyankalium in Auflösung abgedampft und mit Alkohol behandelt, liefert eine Auflösung, welche die Hälfte beider Salze unzersetzt enthält; eine Mischung von schwefelsaurem Ammoniak und Schwefelcyankalium liefert kein besseres Resultat, stets bleibt in der Auflösung eine gewisse Menge Schwefelcyankalium unzersetzt, offenbar, weil schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak in Alkohol gleich unlöslich sind.

Was die Zersetzungserscheinungen und Producte betrifft, die sich in der Destillation einer Mischung von Schwefelcyankalium und Salmiak darbieten, so habe ich meinen früheren Angaben kaum etwas hinzuzufügen. Die flüchtigen Producte sind Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff in einem solchen Verhältnifs, dafs das Schwefelammonium nicht hinreicht, um allen Schwefelkohlenstoff in die bekannte Zeise'sche Verbindung zu verwandeln. Weder im Anfange noch zu irgend

einer Periode der Destillation entwickelt sich freies Ammoniak; von Cyanammonium läfst sich keine Spur entdecken. Wenn die Mischung ganz vollkommen trocken und die Luft sorgfältig ausgeschlossen ist, so bemerkt man in der Retorte oder im Rückstande keinen freien Schwefel.

Der Rückstand ist weifs, mit einem Stich in's Gelblichgraue, er vertheilt sich leicht im Wasser zu einem feinen Schlamme, der sich schwierig vollkommen auswaschen läfst. Ich habe in früheren directen Analysen dieses Rückstandes einen Ausfall in der procentischen Zusammensetzung erhalten, den ich mir damals nicht erklären konnte. Dieser Rückstand ist nämlich eine Verbindung von Melam mit Salzsäure, die sich durch Waschen mit kaltem Wasser nicht aufheben läfst. Uebergiefst man denselben trocken mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich unter starkem Aufblähen salzsaures Gas. Durch kochendes, kohlensaures Kali läfst sich die Salzsäure entfernen, ohne dafs sich hierbei Ammoniak entwickelt, zum Beweis, dafs die Salzsäure nicht als Salmiak darin enthalten ist. Das Melam verhält sich demnach wie eine Basis, welche in hoher Temperatur den Salmiak zerlegt.

Nach dem früher gegebenen Schema über die Zersetzung des Schwefelcyanammoniums müssen sich bei der Bildung des Melams auf 5 Aeq. Ammoniak 8 Aeq. Schwefelwasserstoff entwickeln, und es erklärt sich hieraus von selbst, warum trotz der Ammoniakentwickelung aus dem Salmiak kein freies Ammoniak in dieser Zersetzung auftritt. Von der Bildung des Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniums rührt es her, dafs der gröfste Theil des Schwefelkohlenstoffs in freiem Zustande erhalten wird.

Das reine Schwefelcyanammonium schmilzt bei 145° zu einer farblosen Flüssigkeit und fängt an sich zu zersetzen bei 160°; während der Zersetzung färbt sich das geschmolzene Salz

dunkler, zuletzt braun; bei diesem Zeitpunkte scheidet sich ein gelbgrauer Körper ab, der unter dem Mikroskope durchsichtig und krystallinisch ist; die Abscheidung dieses Körpers nimmt zu, bis zuletzt das Ganze fest wird.

Bei dieser Zersetzung sind die flüchtigen Producte die nämlichen, die bei der Destillation von Schwefelcyankalium mit Salmiak auftreten; ich bemerke ausdrücklich, dafs sich unter diesen keine Spur von Cyanammonium nachweisen läfst, und dafs in keiner Periode der Destillation der Rückstand Ueberschwefelblausäure enthält; wenn alle Feuchtigkeit und Luft entfernt gehalten werden, so bleibt kein freier Schwefel zurück.

Wenn der in dieser Destillation erhaltene Rückstand mit kaltem Wasser ausgewaschen wird, so behält das Waschwasser fortwährend die Eigenschaft, Eisenoxydsalze blutroth zu färben. Eine verdünnte Kalilauge verwandelt sich mit diesem Rückstand in Berührung in Schwefelcyankalium, nach dieser Behandlung enthält der Rückstand keinen Schwefel mehr.

Kocht man, vor der Behandlung mit Kali, den Rückstand mit Wasser aus, so scheiden sich aus dem Wasser der ersten Abkochung beim Erkalten weifse Flocken in geringer Menge aus, die unter dem Mikroskope aus feinen Nadeln bestehen, welche mit weifsen, unkrystallinischen Flocken gemengt sind. Die späteren Abkochungen trüben sich beim Kaltwerden, ohne etwas abzusetzen; durch Auflösung des Rückstandes von der Destillation des Schwefelcyanammoniums in heifser Kalilauge und Verdampfen, zerfällt er in Melamin und Ammelin; in Beziehung auf dieses Verhalten habe ich meiner früheren Arbeit nichts hinzuzufügen.

Zwischen diesen und meinen älteren Versuchen sind von Hrn. Dr. Völkel in Solothurn drei Abhandlungen in Poggendorf's Annalen (LVIII S. 135, LXI S. 149 und 353) über die Destillationsproducte der Ueberschwefelblausäure und des Schwe-

felcyanammoniums publicirt worden, aus welchen mit der gröfsten Gewifsheit sich ergiebt, dafs zu einer chemischen Untersuchung die Kunst eine chemische Analyse zu machen und die Algebra nicht hinreicht. In dieser Arbeit hat unter andern Hr. Dr. Völkel zehn neue schwefelhaltige Stickstoffverbindungen entdeckt, die er auf folgende Weise analysirte. Er bestimmte darin den Schwefel, den Kohlenstoff und Wasserstoff, der Rest wurde als Stickstoff in die Formeln aufgenommen. In keiner einzigen dieser Analysen hielt es Hr. Dr. Völkel der Mühe werth, das relative Verhältnifs des Stickstoffs und der Kohlensäure festzusetzen, was diese Körper durch Verbrennung liefern.

Ich habe bekanntlich dem schwefelfreien Hauptproduct der Zersetzung des Schwefelcyanammoniums den Namen Melam gegeben. Dieser Name ist vielleicht ungeeignet und schlecht gewählt, allein in der Hauptsache kommt darauf nicht viel an. Ich hatte ferner gefunden, dafs der rohe Rückstand sich in siedender Kalilauge allmälig auflöfst und durch die Einwirkung desselben in einen sauerstofffreien, in *Melamin* und in einen sauerstoffhaltigen, in *Amelin* zerlegt wird, dafs diese Auflösung aber bei raschem Erkalten ein schweres körniges Pulver absetzt, welches nach der Formel C_{12} N_{11} H_9 zusammengesetzt ist, hierzu bemerkte ich S. 14 meiner Abhandlung Folgendes: »Eine qualitative Analyse des bei der Destillation von Schwefelcyanammonium zurückbleibenden Körpers, von dem oberen Theil des Gemisches genommen, gab auf 192 Kohlensäure 140,5 Stickgas, also genau dasselbe Verhältnifs (12 : 11) wie in dem Körper, der sich aus der heifsen Kalilauge absetzt, so dafs man über die Identität beider nicht zweifelhaft seyn kann.« Die qualitative Methode der Stickstoffbestimmung liefert, wenn die Verbrennungsröhre nicht luftleer gemacht wird, wie Jedermann weifs, ein etwas gröfseres Verhältnifs an Stickstoff, als die verbrannten Körper wirklich enthalten, und wenn demnach eine

Substanz nach diesem Verfahren auf 12 Volume Kohlensäure 11 Volume Stickgas liefert, so kann man nur darüber in Zweifel seyn, ob diese 11 Volume nicht vielleicht 10 Volumen bedeuten sollen, in keinem Fall kann aber eine solche Substanz Stickstoff und Kohlensäure im Verhältnifs von 12 : 12 enthalten, weil, wie bemerkt, alle Fehlerquellen in dieser Methode den Stickstoffgehalt vergröfsern.

Den Rückstand selbst habe ich damals für die Analyse nicht geeignet gehalten, weil, wie leicht einzusehen ist, in einem solchen unlöslichen Körper sich alle unlöslichen Unreinigkeiten der Materien, die zu seiner Darstellung dienten, concentriren.

Ich habe, um über die Zusammensetzung des Melams jeden Zweifel zu verbannen, den Rückstand von der Destillation einer Mischung des reinsten und farblosesten Schwefelcyankaliums mit Salmiak, mit etwas kohlensaurem Kali behandelt, und die Analyse derselben lieferte von 0,7773 Substanz 0,885 Kohlensäure und 0,2845 Wasser; diefs giebt für 100 Theile (Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75)

Kohlenstoff	29,99
Wasserstoff	4,06

Zahlen, welche mit dem in Kalilauge aufgelösten und daraus beim Erkalten niederfallenden Körper vollkommen übereinstimmen.

In Hrn. Dr. Völkel's Versuchen erhielt er bei der Verbrennung dieses Rückstandes (welcher keineswegs, wie derselbe meint, aus reinem Schwefelcyanammonium, sondern wie aus der Art und Weise seiner Darstellung dieses Salzes hervorgeht, aus einem Gemenge von Schwefelcyanammonium, Salmiak und Schwefelcyankalium gewonnen worden war), in drei Verbrennungen anstatt 29 oder 30 pC. aus begreiflichen Gründen nur 28 pC. Kohlenstoff, und dieses Resultat schien ihm Grund genug zu seyn, einen neuen Körper daraus zu machen, den er mit dem Namen *Polien* belegt; das Bemerkenswertheste dabei

ist, dafs er es gar nicht für nöthig hielt, sich zu überzeugen, ob denn dieser Rückstand wirklich Kohlenstoff und Stickstoff im Verhältnifs wie 1 : 1 enthielt; eine Stickstoffbestimmung des sogenannten Polien wurde von ihm nicht gemacht, sondern das für Stickstoff in die Formel gebracht, was an Kohlenstoff und Wasserstoff in der Analyse fehlte. Diefs Verfahren ist dem Hrn. Dr. Völkel eigenthümlich. Ich habe mir die gröfste Mühe gegeben, zwischen den Destillationsrückständen des reinen Schwefelcyanammoniums (dem Polien) und von einer Mischung von Salmiak mit Schwefelcyankalium (dem Melam), nachdem beide mit Kalilauge behandelt worden waren, einen Unterschied in dem Verhalten oder in ihren Eigenschaften aufzufinden, aber ich bin nicht im Stande gewesen, die kleinste Verschiedenheit wahrzunehmen. Der mit Salmiak und Schwefelcyankalium erhaltene Körper erscheint indessen, unter dem Mikroskope betrachtet, durch seine Masse hindurch vollkommen gleichförmig, indem offenbar durch den im Ueberschufs beigemischten Salmiak die Temperatur nicht über die Sublimationshitze desselben steigen kann.

Das aus dem Schwefelcyanammonium erhaltene Product zeigt sich als ein Gemenge eines schweren sandigen Pulvers, mit einem flockigen Körper, untermischt mit sehr feinen nadelförmigen Krystallen, welche durch Auskochen mit Wasser daraus entfernt werden können.

Um eine noch genauere Idee von der Verfahrungsweise und dem Style des Hrn. Dr. Völkel zu geben, will ich hier einige Stellen aus seinen Abhandlungen citiren (Pogg. 61. S. 373) »Ein solches offenbares Gemenge von diesen Zersetzungsproducten ist nun das Melam von Liebig. Doch würde man sehr irren, wenn man glauben wollte, es enthielte nur Polien und dessen Zersetzungsproducte, denn es enthält noch Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums bei einer Tem-

peratur von 260° bis 300° C., wie diefs aus der Angabe von Liebig hervorgeht, dafs das Melam häufig Schwefel beigemischt enthält, denn ist die Temperatur anhaltend und durchgehends in der Masse 300° C., so ist aller Schwefel sublimirt. Wenn man die einzelnen Angaben von Liebig mit einander vergleicht, so sieht man schon, dafs sie nicht genau mit einander übereinstimmen und dafs Liebig zu verschiedenen Zeiten ganz verschiedene Körper in Händen hatte.«

Es ist wirklich Schade, dafs Hr. Dr. Völkel die Stellen aus meiner Abhandlung nicht angeführt hat, auf welche hin er sich zu diesen Schlüssen berechtigt glaubte, ich habe nur eine einzige Stelle finden können, die sich auf den Schwefel bezieht, sie ist S. 11 folgende: »Der Rückstand des Melam »enthält keinen Schwefel unter seinen Bestandtheilen, aber »häufig ist ihm Schwefel beigemischt, wenn das zu seiner »Darstellung angewendete Schwefelcyankalium zu stark ge»schmolzen worden war, in welchem Falle sich etwas Schwe»felleber bildet.« In Wahrheit nämlich tritt bei der Bildung des Melams, bei Anwendung trockner, reiner Materialien unter den Zersetzungsproducten kein freier Schwefel auf.

Seite 374 sagt Hr. Dr. Völkel in seiner Abhandlung: »Schon die Formel $C_6 N_{11} H_9$ ist unwahrscheinlich, indem man bis jetzt in allen genau bestimmten Körpern niemals eine ungrade Anzahl von Atomen Stickstoff und Wasserstoff fand. Man könnte zwar die Formel, um gerade Zahlen zu erhalten, verdoppeln, dann wird aber dieselbe zu hoch, als dafs sie wahrscheinlich wäre.« Wie gerecht und consequent Hr. Dr. Völkel gegen sich selbst verfährt, giebt eine Formel zu erkennen, die er für die Zusammensetzung eines durch Auskochen mit Wasser aus dem Melam erhaltenen Körpers angiebt. Er fand nämlich in der qualitativen Analyse des Gasgemenges, Kohlensäure und Stickgas

im Verhältnifs wie 24 : 23 und er berechnet nach diesem gewifs bewundernswürdigen Resultate die Formel C_{12} N_{23} H_{41} ! !

An einer andern Stelle (Pogg. LXII. p. 96) sagt Hr. Dr. Völkel : »Liebig giebt an, dafs sich beim Kochen von Melam (unreinem Polien) nur etwas Ammoniak entwickle und ein Kalisalz bilde, wenn die Masse bei der Darstellung des Melams zu stark erhitzt worden sey, also bereits Ammoniak entwickelt habe. Nach diesem Raisonnement soll also ein Körper, der durch keine Behandlung Ammoniak verloren hat, beim Kochen mit Kali kein Ammoniak entwickeln, während derselbe, wenn er durch Erhitzen bereits Ammoniak abgegeben hat, mit Kali leicht Ammoniak liefern würde. Ich habe kaum nöthig hinzuzufügen, dafs dieses sowohl logisch als experimentell unrichtig ist.« An einer andern Stelle S. 93 sagt Hr. Dr. V. : »Bei der Auflösung des Melams in Kalilauge entwickelt sich Ammoniak, was Liebig übersehen hat.« Auf der citirten 17. Seite meiner Abhandlung meint Hr. Dr. Völkel folgende Stelle : »Dieses Kalisalz ist kein Zersetzungsproduct des Melams, denn es bildet sich nur dann, wenn man den rohen Körper genommen hat, es entsteht von derjenigen Portion desselben, welche durch die Hitze bei seiner Darstellung in die gelbe Substanz (unreines Mellon) verwandelt worden war, *neben Ammoniak*, *was sich während des ganzen Verlaufs der Auflösung entwickelte*.« Ob sich aus dieser Stelle schliefsen läfst, dafs ich die Ammoniakentwicklung übersehen habe, mufs ich dahin gestellt seyn lassen. Meine Meinung war, dafs das Ammoniak ein secundäres Zersetzungsproduct sey, welches mit dem Zerfallen des Melams in Melamin und Ammelin in keiner Verbindung stehe. Ich habe jetzt durch eine genauere Untersuchung gefunden, dafs neben den beiden genannten Körpern noch Ammelid entsteht, was zuletzt in Cyanursäure übergeführt wird.! Diefs erklärt die Ammoniakentwicklung. Ein dem aus dem Mellon durch Kalilauge darstellbares gleiches

Kalisalz bildet sich aus dem Melam in der That nur dann, wenn dieses überhitzt wurde und zum Theil in Mellon übergegangen ist, und dann entsteht es stets unter Entwicklung von Ammoniak.

Herr Dr. Völkel bemerkt in Beziehung auf das Melamin Folgendes S. 97 o. : »Aus der alkalischen Auflösung erhält man »einen krystallinischen Körper in geringer Menge, der nach »einigen Versuchen, die ich damit anstellte, Aehnlichkeit mit dem »von L. entdeckten Melamin zeigt. Ich habe diesen Körper bei »mehreren Operationen immer nur in kleiner Menge erhalten, »aus den Angaben Liebig's geht jedoch hervor, dafs er ihn in »gröfseren Quantitäten erhalten hat. Es ist wahrscheinlich, dafs zur »Gewinnung desselben eine Kalilauge von bestimmter Stärke nö»thig ist; ich habe mich mit diesem Gegenstande, theils da das »Melamin von Liebig sehr genau untersucht wurde, und aufser»dem kein Zersetzungsproduct, sondern nur Umwandlungspro»duct des Poliens ist, theils aus Mangel an Material nicht näher »beschäftigt.« Da auch in späteren Entwickelungen der Zersetzungsproducte des Melams durch Kali bei Hrn. Dr. Völkel von dem Melamin nicht die Rede ist, so glaube ich aus dieser Stelle mit einigem Rechte schliefsen zu können, dafs Hr. Dr. Völkel das Melamin nicht erhalten hat. Ich halte es nicht für möglich, dafs er die Bildung des Melamins absichtlich verschwieg, weil seine Entstehung aus dem sogenannten Polien, dem er die nämliche Zusammensetzung zuschreibt, aller Wahrscheinlichkeit ermangelt. Die Form, in welcher er uns diese Thatsache mittheilt, ist bezeichnend für diesen jungen Kritiker; bei einer so grofsen Neigung, uns mit neuen Körpern zu beschenken, zeigt er deutlich, dafs es ihm an der nöthigen Umsicht und Erfahrung fehlt, um ein Präparat nach einer vorgeschriebenen Methode darzustellen. Die Existenz des Melamins, als einer sauerstofffreien Base, ist, wenn ich mich nicht täusche, die bemerkens-

wertheste Thatsache meiner Arbeit gewesen, und das Zerfallen des Melams durch die Wirkung des Kalis in einen Körper, welcher mehr, und in einen andern, welcher weniger Stickstoff enthielt, nämlich in Melamin und Ammelin, mufste als ein Hauptbeweis für die Richtigkeit seiner Zusammensetzung angesehen werden."

Ich habe aus dem Rückstande der Destillation des reinen Schwefelcyanammoniums, durch Behandlung mit einer Kalilauge von einer solchen Stärke, als wie sie zur Auflösung nöthig ist, durch Verdampfen und Krystallisation nahe die Hälfte seines Gewichtes Melamin erhalten; ja mit einer Quantität desselben, welche nicht gröfser wie die ist, welche zu einer organischen Analyse dient, lassen sich die schönsten und deutlichsten Melaminkrystalle erhalten.

Mit dem Melamin gieng es Hrn. Dr. Völkel wie mit der Darstellung der Mellonverbindungen, über welche er sich folgendermafsen äufsert S. 104: „Aus allen Resultaten geht nun hervor, „dafs ein Körper von der Formel $C_6 N_4$ Mellon oder $C_6 N_4 H$ „Mellonwasserstoffsäure als Zersetzung des Poliens nicht auftritt. „Man wird mir zwar entgegnen, dafs L. Gmelin die Mellon„wasserstoffsäure erhalten hat. Allein ungeachtet aller Achtung „für Gmelin, dessen Genauigkeit rühmlichst bekannt ist, mufs „ich doch bekennen, dafs seine Versuche nicht entscheidend „sind . . . indem es mir nicht geglückt ist, diesen Körper zu „erhalten, ob zwar ich in drei Jahren, während welcher Zeit „ich mich mit den Schwefelverbindungen des Cyans beschäftige, „oft Schwefelcyankalium auf alle mögliche Weise dargestellt „habe." S. 101 sagt Hr. Dr. Völkel: „Liebig giebt an, man „könne das Kalisalz betrachten als ein Gemenge von Mellon„kalium und cyanursaurem Kali; hiegegen läfst sich einwenden, dafs „das Radical Mellon bis jetzt nicht existirt."

Herr Gmelin und ich sind sehr im Nachtheil gegen Hrn.

Dr. Völkel in Beziehung auf das Radikal Mellon gewesen, allein Hr. Dr. Völkel mit eben so viel Consequenz als Gerechtigkeit giebt die Radikale viel wohlfeiler. Durch den Einflufs der Wärme auf das Schwefelcyanammonium erhielt derselbe nicht weniger als vier Schwefelverbindungen neuer Radikale, sie sind nach ihm folgende :

Alphensulfid	C_{10} N_{10} H_{10} S_2
Phalensulfid	C_{12} N_{12} H_{12} S_2
Phelensulfid	C_{14} N_{14} H_{14} S_2
Argensulfid	C_{16} N_{16} H_{16} S_2.

Um zu zeigen, dafs kein einziges dieser neuen Radikale existirt, genügt es diese Zahlenverhältnisse ganz einfach in eine andere Formel zu übersetzen :

Alphensulfid	$10\ (C_6\ N_4 + N_2\ H_6) + 12\ S$
Phalensulfid	$10\ (C_6\ N_4 + N_2\ H_6) + 10\ S$
Phelensulfid	$10\ (C_6\ N_4 + N_2\ H_6) + 9\ S$
Argensulfid	$8\ (C_6\ N_4 + N_2\ H_6) + 6\ S$

Diese Formeln stimmen genau mit den Analysen, manche davon noch genauer, wenn der Schwefel als Schwefelwasserstoff darin angenommen wird. Trotz der scheinbaren Uebereinstimmung verdienen sie aber nicht das geringste Vertrauen, indem in keinem dieser Körper der Gehalt an Stickstoff in der Analyse bestimmt wurde und sich daraus ergeben würde, dafs es Verbindungen des sogenannten Poliens (nach der angegebenen Formel) mit Schwefel sind, der sich in höherer Temperatur davon trennen mufste. Ich habe schon mehrmals erwähnt, dafs in der Destillation des reinen Schwefelcyanammoniums bei Abwesenheit aller Feuchtigkeit und vollkommenem Abschlufs der Luft kein freier Schwefel wahrgenommen wird.

In allen Gleichungen, welche Hr. Dr. Völkel zur Erklärung der Bildung dieser Körper giebt, fehlen die Hauptglieder. Das Alphensulfid, als das erste Glied, aus welchem die übrigen

zuletzt das Polien entsteht, erzeugt sich nach Hrn. Dr. Völkel aus Ueberschwefelblausäure, von der sich 10 Atome Schwefelkohlenstoff und 8 Atome Schwefel trennen. Hiernach zerfielen 15 Atome Schwefelblausäure in

1	At.	Alphensulfid	C_{10}	N_{10}	H_{10}	S_2
10	„	Schwefelkohlenstoff	C_{10}			S_{20}
8	„	Schwefel				S_8
5	„	Blausäure	C_{10}	N_5	H_5	
			C_{30}	N_{15}	H_{15}	S_{30}.

Das Ammoniak des Schwefelcyanammoniums hat an der Zersetzung nach Hrn. Dr. Völkel keinen Theil, und von dem Schwefelammonium, was sich in so beträchtlicher Menge bildet, ist nicht die Rede, wohl aber von der Blausäure und dem Schwefel, die ich, wie erwähnt, unter den flüchtigen Producten nicht aufzufinden vermochte. Ich habe bereits erwähnt, dafs in keiner Periode der Destillation des Schwefelcyanammoniums im Rückstande Ueberschwefelblausäure nachweisbar ist.

Wie entsteht nun aber das einzige Endproduct der Zersetzung des Schwefelcyanammoniums, das Polien?

Ganz einfach auf die Weise, antwortet Hr. Dr. Völkel (S. 371) dafs sich von 4 At. Schwefelblausäure $C_8 \, N_4 \, H_4$, 4 Atome Schwefelkohlenstoff trennen, $C_4 \quad S_8$ ab,

bleibt $C_4 \, N_4 \, H_4$ Polien.

An den Schwefel, die Blausäure etc. wird in dieser Erklärung nicht mehr gedacht. Man sieht aus Allem, dafs Hr. Dr. Völkel von der Idee befangen ist, das Schwefelcyanammonium verhalte sich in der Wärme, wie das schwefelsaure Ammoniak, welches Ammoniak verliert, während doch als eine ganz allgemeine Erfahrung feststeht, dafs sich die sogenannten Wasserstoffsäuren gerade darin von den andern unterscheiden, dafs sie unter diesen Umständen kein Ammoniak abgeben, indem sie keine sauren Salze bilden.

Manche seiner Erklärungen sind Muster der Wahrhaftigkeit des Hrn. Dr. Völkel (Pogg. LXI. p. 158).

„Das Phaiensulfid entsteht aus der Ueberschwefelblausäure, „und zwar in der Weise, dafs sich 6 Atome derselben in 1 At. „Phaiensulfid, 4 At. Schwefelkohlenstoff, 1 At. Schwefelwasser- „stoff und 5 At. Schwefel zerlegen. Bei der Darstellung be- „merkt man jedoch keinen Schwefelwasserstoff, *dieser zerlegt „sich nämlich im Entstehungsmoment mit einem Theil der Schwe- „felblausäure in Ammoniak und Schwefelkohlenstoff, nach fol- „gender Gleichung,* $C_2\ N\ H\ S_2 + H_2\ S_2 = C_2\ S_4 + N\ H_3$.

Wir wissen nun aus den Versuchen von Zeise, dafs Schwefelkohlenstoff in einer weingeistigen Lösung von Ammoniak sich umsetzt in Schwefelammonium und in eine Verbindung, welche die Elemente von Schwefelwasserstoff und Schwefelblausäure enthält, und so klar und so neu auch die Gleichung des Hrn. Dr. Völkel ist, so geht doch aus der Existenz der Zeise'schen Verbindung hervor, dafs Schwefelwasserstoff und Schwefelblausäure im Entstehungsmomente zusammentreffend sich mit einander verbinden, und sich nicht in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak umsetzen.

Alle Arbeiten des Hrn. Dr. Völkel besitzen denselben Charakter, sie bethätigen ein Uebermafs von Zuversicht zu seiner Einsicht und einen eben so grofsen Mangel an Erfahrung wie an Kenntnissen und Gewissenhaftigkeit. Es ist hier der Ort, einen Streit zu berühren, den er mit mir zu führen beabsichtigte.

In einer Abhandlung über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure bemerkt Hr. Dr. C. Völkel in Pogg. Annalen Bd. LXII S. 106 in Beziehung auf die rationelle Zusammensetzung der Schwefelblausäure Folgendes:

»Diesen Gegenstand, den ich einstweilen als erledigt be- »trachtete, indem Liebig, der zuerst gegen die von mir aufge- »stellte Theorie, dafs diese Säuren als Sulfosäuren zusammenge-

»setzt betrachtet werden müfsten, auftrat, diese Ansicht wenig-»stens stillschweigend annahm, ist in neuerer Zeit von einem »Manne (Berzelius) wieder aufgegriffen worden, von dem ich »es am wenigsten vermuthete.«

Ich habe in den zwei Jahren, welche seit dem Abdruck der ersten Abhandlung von Völkel in diesen Annalen Bd. XLIII S. 104 verflossen sind, mich über die Ansichten, die derselbe sich über die Constitution der Schwefelblausäure gebildet hat, nicht weiter ausgesprochen, weil ich es für ein sehr undankbares Geschäft hielt, mich in ein Wortgefecht mit einem erfahrungslosen jungen Manne einzulassen. Ich würde auch jetzt noch nicht die obige Bemerkung der Beachtung werth gehalten haben, wenn sie nicht durch die geachtete Zeitschrift, in der sie abgedruckt ist, einiges Gewicht erhalten hätte. Ueber die Meinung, die ich mir in Beziehung auf Hrn. Dr. Völkel's Ansicht über die Constitution der Schwefelblausäure gebildet hatte, konnte derselbe unmöglich im Zweifel seyn, und ich mufste um so mehr erstaunen, als ich durch seine neueste Arbeit erfuhr, dafs ich seine Ansicht stillschweigend wenigstens angenommen habe.

Bei der Zusendung seiner zweiten Abhandlung schrieb ich Hrn. Dr. Völkel, dafs ich seine (in meinen Augen alte und abgedroschene) Theorie nicht theile und ihm riethe, seine Arbeit in irgend einem anderen Journale abdrucken zu lassen, wodurch mir die Mühe erspart würde, ihn zu belehren oder zu widerlegen, wozu ich weder Zeit noch Neigung habe. Es war um so weniger möglich, sich mit Hrn. Dr. Völkel über die Frage, die er zu entscheiden suchte, zu verständigen, da er, ihren Umfang ganz verkennend, Alles absichtlich zu ignoriren sucht, was darüber in der chemischen Literatur bis jetzt verhandelt worden ist. Ich bin auch jetzt weit entfernt, seine Folgerungen einer Kritik zu unterwerfen, ich will aber zeigen, dafs die Grundlage aller seiner Schlüsse auf ganz falschen Voraus-

setzungen und Experimenten beruht, die so mangelhaft sind, dafs sie ein Schüler besser hätte machen können.

Als ein Grund gegen die Ansicht, dafs die Schwefelcyanmetalle Verbindungen sind von Schwefelmetallen mit einem hypothetischen Cyansulfür, sagt unter andern Berzelius:

»Man kann hinzufügen, dafs Schwefelcyan -Silber, -Kupfer, »-Blei durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetall und Schwe»felblausäure zersetzt werden, was nicht geschehen könnte, wenn »das Metall darin bereits mit Schwefel verbunden wäre, so wie »auch, dafs Schwefelcyanmetalle gleich andern Haloidsalzen, »durch Vereinigung mit dem Oxyd des in dem Salze enthaltenen »Metalls basische Salze bilden.

Hierauf erwiedert Hr. Dr. Völkel Folgendes:

»»Was das erste betrifft, so kann ich mich kurz fassen, »»ich habe in meiner zweiten Abhandlung (Pogg. Annal. Bd. »»LVIII S. 140) gezeigt, dafs das Schwefelcyankupfer und Schwe»»felcyanblei durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt werden, »»wie es auch die (Dr. Völkel's) Theorie verlangt.««

Wenn man sich nun erinnert, dafs Dr. Böckmann die Schwefelblausäure, die er zur Darstellung des Schwefelcyanmagnesiums, -Bariums, -Calciums in seiner Untersuchung der Doppelverbindungen des Cyanquecksilbers mit Schwefelcyanmetallen (diese Annalen Bd. XXII S. 156) gebrauchte, aus Schwefelcyanblei durch die Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff dargestellt hatte, so wird man wohl über die Zerlegbarkeit des Schwefelcyanbleis durch Schwefelwasserstoff nicht den mindesten Zweifel hegen können.

Ich habe nichts desto weniger mich veranlafst gesehen, diese Versuche zu wiederholen und, es zeigte sich, wie nicht anders erwartet werden konnte, dafs das Schwefelcyanblei und Schwefelcyankupfer durch Schwefelwasserstoff auf das vollkommenste zersetzt werden.

Hr. Dr. Völkel hat ganz übersehen, dafs das Verhalten des dem Schwefelcyankalium entsprechenden Schwefelcyanbleis seine ganze Ansicht ohne alle weiteren Versuche widerlegt, denn zur Zersetzung dieses Salzes bedarf man nicht des Schwefelwasserstoffs, es wird schon durch blofses Wasser in Schwefelblausäure und in eine basische Verbindung zersetzt.

Es wird mir gewifs Niemand verdenken, wenn ich die Zeit und Arbeit beklage, die ich in der Besprechung und Wiederholung so liederlich angestellter Versuche, wie die des Hrn. Dr. Völkel sind, verloren habe; allein der Umstand, dafs sie der Redacteur eines der ersten Journale in Europa des Abdruckes für würdig hielt, zwang mich dazu. Wie Poggendorf sich entschliefsen konnte, Stellen wie die folgenden abzudrucken, kann ich nicht begreifen (S. 108 LXII). »Was nun »den Geschmack des Schwefelcyankaliums betrifft, von dem »Berzelius *angiebt*, er habe keine Aehnlichkeit mit den Schwe»felsalzen, sondern mit den Haloidsalzen, so hätte ich nicht er»wartet, dafs man diesen als Argument einer Ansicht anführe. »Man hat bis jetzt in Streitfragen den Geschmack ganz aufser »Acht gelassen, dem Sprichwort zu Folge : de gustibus non est »disputandum.« Ferner S. 111 : »Nachdem ich nun gezeigt habe, »dafs die von Berzelius vorgebrachten Einwürfe auch nicht »einmal den ersten Angriff aushalten, dafs sie eher für als gegen »die von mir aufgestellte Theorie beweisen, so will ich noch »einmal kurz auseinandersetzen, worauf die Theorie der Sulfo»säuren basirt ist.«

Hierauf folgt die Berzelius'sche Theorie der Sulfosäuren, mit welcher Berzelius belehrt und widerlegt wird!!!

Ueber Gerbsäure und Gallussäure, Verhalten dieser Säuren zu Basen, Darstellung, Eigenschaften und Constitution ihrer wichtigsten Salze;

von Dr. *Phil. Büchner*, jun.

(Schlufs.)

Gallussäure und Bleioxyd.

Die Gallussäure bildet mit Bleioxyd ein zweibasisches und zwei einbasische Verbindungen. Die Bildung und Constitution dieser Salze ist zum Theil abhängig von der Art ihrer Darstellung, zum Theil von der Temperatur, bei welcher sie getrocknet werden.

a) Zweibasisch gallussaures Bleioxyd.

$$(C_7\ H\ O_3) + 2\ Pb\,O.$$

Diese Verbindung wurde von Liebig dargestellt und mit gleichem Resultate analysirt, worauf ich allerdings der nochmaligen Analyse gänzlich überhoben gewesen wäre, wenn ich diese, sowie die der nachfolgenden Verbindung nicht auf den ausdrücklichen Wunsch des Hrn. Prof. Liebig unternommen hätte.

Giefst man in eine kochende Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd eine Lösung von Gallussäure, so entsteht bei Gegenwart von überschüssig essigsaurem Bleioxyd ein flockiger weifser Niederschlag, der beim Kochen gelb und krystallinisch wird.

I. 1,659 Grm. der bei 100° C getrockneten Substanz gaben, beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd, 0,879 Kohlensäure und 0,077 Wasser; diese entsprechen 0,24304 Kohlenstoff und 0,008 Wasserstoff.

II. 2,114 Grm. derselben Substanz gaben ferner, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 1,072 Kohlensäure und 0,099 Wasser; entsprechend 0,2964 Kohlenstoff und 0,011 Wasserstoff.

I. 1,733 Grm. derselben Substanz gaben 1,800 schwefelsaures Bleioxyd diese entsprechen 1,324 Bleioxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 1825,2.

II. 1,856 Grm. derselben Substanz gaben ferner 1,931 schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 1,420 Bleioxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 1822,6.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von:

		berechnet		gefunden I.	gefunden II.
7 Aeq.	Kohlenstoff	535,059	14,713	14,647	14,001
1 „	Wasserstoff	12,479	0,343	0,482	0,520
3 „	Sauerstoff	300,000	8,250	8,472	8,971
2 „	Bleioxyd	2789,000	76,694	76,399	76,508
		3636,538	100,000	100,000	100,000.

b) Einbasisch gallussaures Bleioxyd.

$$2\,(C_7\,H\,O_3) + \left\{ \begin{matrix} 2\,PbO \\ 2\,HO \end{matrix} \right. + aq.$$

Oder:

$$\begin{array}{l} C_7\,H_3\,O_5 + PbO \\ C_7\,H_2\,O_4 + PbO \\ \hline C_{14}\,H_5\,O_9 + 2\,PbO \end{array}$$ *).

Diese Verbindung entsteht, wenn man zu einer wässerigen warmen Auflösung von Gallussäure essigsaures Bleioxyd setzt, so dafs erstere im Ueberschufs vorhanden bleibt; es entsteht ein weifser Niederschlag, der sich allmälig in der Flüssigkeit in ein graues, glänzend krystallinisches Pulver verwandelt. Bei 100° C verliert es ein Atom Wasser. Unter der Lupe sind die Krystalle glänzend und durchscheinend.

---

*) Wurde von Liebig und Otto dargestellt und analysirt.

0,888 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,695 schwefelsaures Bleioxyd; diese entsprechen 0,512 Bleioxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 4837,2.

1,021 Grm. derselben Substanz gaben, beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd, 0,815 Kohlensäure und 0,152 Wasserstoff; diese entsprechen 0,22535 Kohlenstoff und 0,168 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

	berechnet		gefunden		
14 Aeq. Kohlenstoff	1070,118	—	22,194	—	22,070
5 » Wasserstoff	62,395	—	1,294	—	1,645
9 » Sauerstoff	900,000	—	18,667	—	18,628
2 » Bleioxyd	2789,000	—	57,845	—	57,657
	4821,513	—	100,000	—	100,000.

Wird diese Verbindung von 100 — 150° C erhitzt, so verliert sie 1 At. Wasser und ihre Zusammensetzung wird alsdann ausgedrückt durch die Formel :

$$(C_7\ H_2\ O_4) + PbO.$$

$$\text{Oder } (C_7\ H\ O_3) + \left\{ \begin{matrix} PbO \\ HO. \end{matrix} \right.$$

Ihre procentische Zusammensetzung ist alsdann :

	berechnet		
7 Aeq. Kohlenstoff	535,059	—	22,724
2 » Wasserstoff	24,958	—	1,060
4 » Sauerstoff	400,000	—	16,990
1 » Bleioxyd	1394,500	—	59,226
	2354,517	—	100,000.

Versetzt man eine Lösung von Gallussäure mit überschüssigem essigsaurem Bleioxyd, und *erwärmt* man sie, so wird in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit durch Eisenchlorid keine Gallussäure mehr angezeigt; es ist also zu folgern, dafs die durch die Gallussäure in Freiheit gesetzte Essigsäure von dem gefällten, gallussauren Bleioxyde nichts auflöste.

Wird eine Lösung von Gallussäure *kalt* mit essigsaurem Bleioxyd in der Art gefällt, dafs erstere im Ueberschufs bleibt,

und die abfiltrirte Flüssigkeit durch essigsaures Bleioxyd noch weiter gefällt wird, so enthält die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit Bleioxyd, was durch Schwefelwasserstoff und selbst durch Schwefelsäure angezeigt wird, welches beweist, dafs in diesem Fall ein Theil desselben durch die freigewordene Essigsäure wieder in Lösung übergeht.

Kocht man dagegen frisch gefälltes, gallussaures Bleioxyd mit einem Ueberschufs von concentrirter Essigsäure, so wird dasselbe leicht aufgelöst.

Gallussäure und Antimonoxyd.

$$5\,(C_7\,H_3\,O_5) + 2\,Sb_2\,O_3 - 3\,HO.$$

$$\begin{array}{l} 3\,(C_7\,H_2\,O_4) + Sb_2\,O_3. \\ 2\,(C_7\,H_3\,O_5) + Sb_2\,O_3. \\ \hline C_{35}\,H_{12}\,O_{22} + 2\,Sb_2\,O_3. \end{array}$$

Gallussäure und Antimonoxyd bilden eine im Wasser unlösliche Verbindung. Versetzt man eine Auflösung von gallussaurem Kali, Natron oder Ammoniak, so wie von freier Gallussäure mit Brechweinsteinlösung, so entsteht ein weifser, wenig krystallinischer Niederschlag. Die zur Analyse verwendete Verbindung wurde durch Eingiefsen einer Lösung von Gallussäure zu einer Lösung von Brechweinstein dargestellt. Der nach dem Auswaschen und Trocknen erhaltene weifse Niederschlag ist an der Luft und bei 100° C unveränderlich und scheidet, mit Salzsäure erwärmt, Gallussäure mit allen ihren Eigenschaften ab.

I. 0,613 Grm. der bei 100° C getrockneten Substanz gaben, durch Lösung in Chlorwasserstoffsäure, Verdünnen der Lösung mit Weinsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, 0,309 Schwefelantimon; diese entsprechen 0,266 Antimonoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 4406.

II. 0,709 Grm. derselben Substanz gaben, wie oben verfahren, 0,354 Schwefelantimon; diese entsprechen 0,305 Antimonoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 4444,5.

I. 0,538 Grm. derselben Substanz gaben, beim Verbrennen mit Kupferoxyd, 0,594 Kohlensäure und 0,103 Wasser; diese entsprechen 0,164 Kohlenstoff und 0,011 Wasserstoff.

II. 0,500 Grm. derselben Substanz gaben ferner 0,543 Kohlensäure und 0,088 Wasser; diese entsprechen 0,150 Kohlenstoff und 0,009 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

		gefunden	berechnet I.	berechnet II.
35 Aeq. Kohlenstoff	2675,295	30,226	30,483	30,000
12 " Wasserstoff	149,748	1,691	2,049	1,800
22 " Sauerstoff	2200,000	24,859	24,076	25,182
2 " Antimonoxyd	3825,800	43,225	43,392	43,018
	8850,843	100,000	100,000	100,000

entsprechend obiger Formel.

Man kann dieses Salz betrachten als eine Doppelverbindung, bestehend aus einer Verbindung von drei Atomen wasserfreier Gallussäure, verbunden mit einem Atom Antimonoxyd und zwei Atomen wasserhaltiger Gallussäure mit einem Atom Antimonoxyd, wie aus der Zergliederung obiger Formeln hervorgeht.

Gallussäure und Thonerde.

$$5\,(C_7\,H_3\,O_5) + 4\,Al_2\,O_3 + 8\,HO.$$

Trägt man in eine siedende Auflösung der Gallussäure frisch gefälltes Thonerdehydrat, so löst sich. nur ein geringer Theil darin auf; fährt man fort einzutragen, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, so enthält die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit noch kaum durch Eisenchlorid nachweisbare Spuren von Gallussäure; die eingetragene Thonerde ändert dabei ihre breiartige Beschaffenheit nicht; sie kann also eben so wie die Magnesia angewandt werden, um einer Flüssigkeit ihren Gehalt an Gallussäure zu entziehen. Versetzt man eine Alaun-

lösung mit einer Lösung von Gallussäure, so entsteht weder in der Kälte noch in der Wärme eine Reaction, die auf Zusatz von essigsaurem Natron unter Erwärmung sogleich eintritt. Auf diese Weise erhält man jedoch eine Verbindung der Gallussäure mit Thonerde, welche durch ein sich gleichzeitig bildendes basisches Thonerdesalz verunreinigt wird, welches auch entsteht, wenn man eine Alaunlösung mit essigsaurem Natron für sich zum Sieden erhitzt, *oder auch nur gelinde erwärmt*, und welches sich selbst bei Zusatz von Essigsäure nicht wieder auflöst. Fällt man eine Alaunauflösung mit überschüssig essigsaurem Bleioxyd, entfernt dieses durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, so erhält man nach dem Abfiltriren vom Schwefelbleiniederschlage eine Flüssigkeit, welche bis nahe zum Sieden, etwa auf 90° C erhitzt werden kann, ohne dafs eine Trübung erfolgt. Da nun ohne Anwendung von Wärme eine Verbindung der Gallussäure mit Thonerde in dieser Flüssigkeit nicht erfolgt, so wurde, um jede Verunreinigung derselben durch die gleichzeitige Bildung eines basischen Salzes zu umgehen, auf folgende Weise verfahren: Man nimmt von dieser von dem Schwefelbleiniederschlage abfiltrirten Lösung eine gemessene Portion und etwa eine gleiche Menge destillirten Wassers, worin man die Gallussäure löst und zum Sieden erhitzt; diese Lösung trägt man in die Thonerdelösung ein; die Mischung beider Flüssigkeiten erhält nun beiläufig eine Temperatur von etwa 40 — 45° C, bei welcher die Bildung jener basischen Thonerdeverbindung nicht erfolgen kann, da sie, wie angeführt, eine Temperatur von 90 — 100° C bedarf. Es entsteht ein weifser, voluminöser, reichlicher Niederschlag von breiartiger Beschaffenheit. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält, bei Anwendung einer hinreichenden Menge Gallussäure, kaum Spuren von Thonerde. Nach dem Trocknen des Niederschlags stellt er ein weifses, voluminöses Pulver dar, welches eine gewisse Menge Wasser mit solcher Festigkeit zurückhält, dafs sowohl bei 100 — 160 und 200° C selbst nach wochen-

langem Trocknen eine fortwährende Gewichtsabnahme Statt findet. Die nur neben Schwefelsäure getrocknete Verbindung wurde, um das Verhältnifs der Basis zur Säure kennen zu lernen, zu nachstehender Analyse verwendet.

I. 0,413 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben durch Glühen, Befeuchten des Rückstandes mit Salpetersäure und abermaliges Glühen 0,122 Thonerde. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 2174,4.

II. 0,367 Grm. derselben Substanz gaben, eben so behandelt, 0,108 Thonerde. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 2182.

I. 0,480 Grm. derselben Substanz gaben, beim Verbrennen mit Kupferoxyd, 0,524 Kohlensäure und 0,150 Wasser; diese entsprechen 0,144 Kohlenstoff und 0,016 Wasserstoff.

II. 0,486 Grm. derselben Substanz gaben ferner 0,530 Kohlensäure und 0,148 Wasser; diese entsprechen 0,1465 Kohlenstoff und 0,016 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

			gefunden	berechnet I.	berechnet II.
35 Aeq.	Kohlenstoff	2675,295	30,292	30,166	30,144
23 „	Wasserstoff	287,017	3,249	3,333	3,292
33 „	Sauerstoff	3300,000	37,367	36,962	37,137
4 „	Thonerde	2569,320	29,092	29,539	29,427
		8831,632	100,000	100,000	100,000

entsprechend obiger Formel.

Eisenoxyd und Gallussäure.

Eisenoxydsalze werden von einer Lösung der Gallussäure in der Kälte tief dunkelblau gefärbt; erhitzt verliert die Flüssigkeit unter Kohlensäurebildung ihre Farbe; das Eisenoxyd findet sich zu Oxydul reducirt. Giefst man eine Auflösung von Gallussäure zu einer verdünnten Auflösung von Eisenoxydsalz, so entsteht ein tiefschwarzer Niederschlag, welcher beim Stehen in der Flüssigkeit nach und nach theilweise in Oxydulsalz übergeht. Eine Auflösung von Eisenoxyduloxyd giebt mit Gallussäure einen tiefschwarzen Niederschlag, welcher in der Flüssigkeit keine Veränderung erfährt.

Dafs Eisenoxydsalze durch Gallussäure theilweise in Oxydulsalze übergeführt werden, beweist Persoz aus dem Verhalten einer alkoholischen Lösung von Gallussäure dadurch, dafs schwefelsaures Eisenoxydul, welches in Alkohol vollkommen unlöslich ist, beim Vermischen dieser beiden Lösungen gefällt wird, was in der That der Fall ist.

Löst man nämlich möglichst wasserfreies, trockenes, schwefelsaures Eisenoxyd in absolutem Alkohol auf und versetzt die vollkommen klar filtrirte Lösung mit einer Lösung von Gallussäure, so entsteht beim Vermischen beider eine schön veilchenblau gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich nach einigem Stehen und beim Erwärmen sogleich ein weifses krystallinisches Pulver abscheidet, das sich leicht absetzt. Wird dieses nach wiederholtem Auswaschen mit Alkohol in Wasser gelöst und diese Lösung mit Ferridcyankalium versetzt, so entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau; eben so läfst sich die Gegenwart von Schwefelsäure durch Barytsalze nachweisen; Gallussäure ist in dem Niederschlage nicht enthalten. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält zum Theil Gallussäure, Eisenoxydul und überschüssig schwefelsaures Eisenoxyd; mit Ammoniak übersättigt, färbt sie sich coccionellroth; mit Kali im Ueberschufs versetzt, scheidet sich nach einiger Zeit und beim Erwärmen sogleich Eisenoxyd ab.

Gallussäure und Chromoxyd.

Diese Verbindung scheint nicht zu bestehen. Kocht man eine Lösung von Chromalaun oder schwefelsaurem Chromoxyd mit einer Lösung eines gallussauren Alkalis, so entsteht keine Reaction; eben so wenig erhält man eine Verbindung von Chromoxyd mit Gallussäure durch Eintragen von Chromoxydhydrat zu einer siedenden Lösung derselben; die saure Reaction der Flüssigkeit vermindert sich nicht, wenn mit dem Eintragen desselben noch so lange fortgefahren wird. Der von der überstehenden Flüssigkeit abfiltrirte, mit heifsem Wasser ausgewaschene Nie-

derschlag löst sich beim Erwärmen mit Salzsäure, ohne nach dem Erkalten der Lösung Krystalle von Gallussäure abzuscheiden.

B. *Gerbsäure* $\overline{Qt}$.

Nach der bekannten Methode von Pelouze wird Gerbsäure rein erhalten durch Behandlung gestofsener Galläpfel mit Aether, wozu er sich eines verlängerten Scheidetrichters bedient, der in eine Flasche fest eingepafst, bis zur Hälfte mit feinem Galläpfelpulver angefüllt ist, welches mit gewöhnlichem Aether übergossen wird. Nach einigen Stunden lüftet man den Stöpsel und läfst die Flüssigkeit langsam abfliefsen. Es bilden sich bald zwei Schichten, wovon die obere leicht und dünnflüssig, die untere schwer und dicklich ist. Es wird Aether wiederholt nachgegossen, bis die schwerere Schichte nicht mehr zunimmt. Diese wird dann einigemal mit Aether ausgewaschen, verdunstet und der Rest durch die Luftpumpe oder durch gelinde Wärme entfernt, wobei die Gerbsäure als schwammiges, gelbliches, etwas glänzendes Pulver zurückbleibt, welches einen rein zusammenziehenden Geschmack besitzt. Auf diese Weise werden 35 bis 40 pC. erhalten.

Die leichtere Flüssigkeit enthält neben Aether noch Wasser, Gallussäure, wenig Gerbsäure und unbestimmte Substanzen.

Diese Methode ist darum vorzuziehen, weil sie die Gerbsäure nicht alterirt. In den meisten Pflanzen und Pflanzenstoffen ist sie stets von färbenden Materien begleitet, deren Trennung, sobald sie einmal mit denselben in Auflösung getreten ist, beinahe unmöglich ist.

Wird zur Darstellung der Gerbsäure, anstatt des wasserhaltigen Aethers, wasserfreier angewendet, und werden die Galläpfel, um allen Wassergehalt zu entfernen, vorher möglichst getrocknet, so wird nur eine geringe Menge Gerbsäure gelöst.

Liebig stellte mit Geiger gemeinschaftlich Versuche über die Darstellung der Gerbsäure nach Pelouze an, und fand

dafs sich hierzu, anstatt des eben beschriebenen Verdrängungsapparates, die Real'sche Presse mit grofsem Vortheil anwenden läfst. Der ätherische Auszug setzte sehr wenig von jener dicken, syrupartigen Masse ab; allein mit Zusatz von etwas Wasser geschüttelt, bildeten sich sogleich zwei Schichten, wovon die untere und schwerere reine Gerbsäure enthält. Er folgert hieraus, dafs die Gerbsäure auch von gewöhnlichem Aether, den man nicht mit Wasser gesättigt hat, aufgelöst wird, dafs aber Wasser der Auflösung die Gerbsäure entzieht, welche dann, selbst getrocknet, sich nicht mehr in Aether auflöst.

Eine andere Methode zur Darstellung der Gerbsäure, von Berzelius angegeben, gründet sich auf die Eigenschaft der Gerbsäure, mit Schwefelsäure eine in schwefelsaurem Wasser unlösliche Verbindung zu bilden. Eine warme concentrirte Gallåpfelinfusion wird mit wenig Schwefelsäure versetzt und umgerührt, wobei sich ein geringer Niederschlag bildet, der die Substanzen umfafst, wodurch die Flüssigkeit unklar war. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird so lange mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, als sie noch getrübt wird. Der entstandene weifse, wenig gelbliche Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure ausgeprefst, in kaltem Wasser gelöst, wovon er mit Leichtigkeit und ohne Trübung zu einer klaren Flüssigkeit aufgenommen wird; zu dieser setzt man, um allen Schwefelsäuregehalt aus ihr zu entfernen, in kleinen Antheilen so lange kohlensaures Bleioxyd, bis kein Aufbrausen mehr entsteht und nach dem Maceriren mit einem Ueberschufs desselben eine saure Auflösung von Chlorbarium nicht mehr getrübt wird, worauf man filtrirt und in luftleerem Raume verdunstet.

Andere Methoden liefern die Gerbsäure nur in mehr oder weniger unreinem Zustande.

Die Gerbsäure bildet eine farblose oder schwach gelbliche Masse; sie ist geruchlos, schmeckt zusammenziehend ohne alle Bitterkeit und röthet das Lackmuspapier stark. In vollkommen

trocknem Zustande erleidet sie an der Luft keine Veränderung. Im Wasser, gewöhnlichem und absolutem Alkohol löst sie sich mit Leichtigkeit auf, eben so in Aether von 0,72 spec. Gewicht. Beim Uebergiefsen der Gerbsäure mit Aether backt sie etwas zusammen und hinterläfst gewöhnlich einen flüssigen gelbbraunen, in Aether unlöslichen Rückstand von gefärbter Gerbsäure, die sich nicht wieder in Wasser löst.

Dafs und wie eine Gerbsäurelösung durch den Einflufs der Luft verändert, dafs sie beim Kochen mit concentrirter Aetzkalilauge und eben so mit Schwefelsäure in Gallussäure übergeführt wird, wurde schon bei der Gallussäure angeführt. Wie sie sich zu Leim, Stärke, Pflanzenleim, vegetabilischem Eiweifs und Eisenoxydsalzen zu Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Borsäure, Schwefelsäure verhält, bedarf keiner Ausführung.

Die Abwesenheit der Gallussäure in der Gerbsäure wird nach Pelouze daran erkannt, dafs, wenn ein Stück roher Haut mit wenig Gerbsäurelösung in Berührung gelassen wird, letztere mit Eisenoxydsalzen keine Reaction mehr erzeugt.

Eine Auflösung der Gerbsäure verhält sich zu den Hydraten der Thonerde, des Magnesium-, Kobalt- und Nickeloxyds, wie eine Lösung von Gallussäure.

Trägt man in eine siedende Lösung derselben so viel von einem der Hydrate dieser Oxyde ein, dafs die saure Reaction der Lösung vollkommen verschwunden ist, so enthält die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Eisenchlorid noch kaum nachweisbare Spuren von Gerbsäure.

Die Gerbsäure wurde von Berzelius, Pelouze und Liebig analysirt. Nach der Analyse der beiden ersteren ergiebt sich die Formel:

$$C_8\ H_8\ O_4$$

und, nachdem die Sättigungscapacität dieser Säure aus ihrer Bleioxydverbindung ausgemittelt worden, wurde die Formel auf:

$$C_{18}\ H_9\ O_{12}$$

erhoben. Aber Liebig machte darauf aufmerksam, dafs in allen Analysen der Wasserstoffgehalt zu grofs ausgefallen sey, und dafs anstatt 9 Aequiv. Wasserstoff 8 Aequiv. am nächsten mit dem Resultate übereinstimmten, welches er selbst bei der Analyse der Gerbsäure erhielt. Er fand diese Formel auch darin gerechtfertigt, weil sich hieraus mit Leichtigkeit erklären läfst, wie nach den von Pelouze angestellten Versuchen bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoffgas die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure geschieht und das Sauerstoffgas durch sein gleiches Volumen Kohlensäure ersetzt wird, indem aus einem Atom Gerbsäure nach der Formel:

$$C_{18}\ H_8\ O_{12}$$

durch Aufnahme von 8 Atomen Sauerstoff genau 2 Atome krystallisirte Gallussäure und 4 Atome Kohlensäure entstehen; bei der Annahme der Formel von Pelouze:

$$C_{18}\ H_9\ O_{12}$$

aber 1 Aeq. Wasserstoff übrig bleibe, über dessen Verwendung man sich keine Rechenschaft zu geben vermag. Es entstehen demnach aus 2 Atomen Gerbsäure durch Aufnahme von 8 At. Sauerstoff 2 Atome krystallisirte Gallussäure und 4 Atome Kohlensäure, nämlich:

$$C_{18}\ H_8\ O_{12} + 8\ O = 2\ (C_7\ H_4\ O_6) + 4\ CO_2.$$

Aus diesem Grunde wurde die von Liebig aufgestellte Formel beibehalten.

Nach der Formel von Liebig kann man die Gerbsäure betrachten als eine Verbindung von 6 Atomen Gallussäure und 2 Atomen trockner Pyrogallussäure:

$$= 3\,(C_{18}\ H_8\ O_{12}) = C_{54}\ H_{24}\ O_{36} = 6\,(C_7\ H_3\ O_5) + 2\,(C_6\ H_3\ O_3)$$

oder, bei der Annahme, dafs der Gerbstoff 1 Atom Wasser aufnehmen könne, resultirte daraus Essigsäure plus Gallussäure, denn

$$C_{18}\ H_8\ O_{12} + HO = 2\ (C_7\ H_3\ O_5) + C_4\ H_3\ O_3.$$

In der Verbindung der Gerbsäure mit Bleioxyd finden sich 3 Atome Wasser der Gerbsäure, vertreten durch ihre Aequiva-

lente an Bleioxyd. Ihre Zusammensetzung wird demnach ausgedrückt durch die Formel :

$$C_{18}\,H_5\,O_9 + 3\,HO.$$

Gerbsäure und Kali.

$$3\,(C_{18}\,H_8\,O_{12}) + 2\,KO - 2\,HO$$

$$\text{Oder :}\quad \begin{array}{l} (C_{18}\,H_5\,O_9) + \left\{ \begin{array}{l} 2\,KO \\ 1\,HO \end{array} \right. \\ 2\,(C_{18}\,H_5\,C_9) + \left\{ \begin{array}{l} 3\,HO \\ 3\,HO \end{array} \right. \\ \hline C_{54}\,H_{22}\,O_{34} + 2\,KO. \end{array}$$

Versetzt man eine concentrirte Lösung der Gerbsäure mit Kalilauge, so dafs erstere nicht vollkommen neutralisirt wird, so entsteht anfänglich ein weifser flockiger Niederschlag, der nach und nach grau, zuletzt grünlich und krystallinisch wird; dagegen bei einem Ueberschusse concentrirter Kalilösung löst er sich mit rother Farbe auf.

Kohlensaures Kali giebt ebenfalls mit überschüssiger Gerbsäure einen weifsen, in überschüssigem Kali mit grünlicher Farbe auflöslichen Niederschlag, aus welcher Auflösung sich allmälig ein schmutzig grünes Pulver ausscheidet.

Ich habe das gerbsaure Kali dargestellt wie das gallussaure, nämlich durch Eintragen einer alkoholischen Lösung des Kalis zu einer alkoholischen Lösung der Gerbsäure, bis bei einem Ueberschufs der letztern sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit rothe Adern zu bilden anfangen. Es erscheint als weifse, leichte krystallinische Flocken, welche zur Entfernung überschüssiger Gerbsäure wiederholt mit Alkohol ausgewaschen werden. Beide Lösungen dürfen dabei nicht in sehr concentrirtem, sondern in mäfsig verdünntem Zustande angewendet werden, indem sonst das Salz eine sich gleichzeitig bildende harzähnliche, röthlich braune Materie enthält, welche augenblicklich entsteht, wenn umgekehrt die weingeistige Lösung der Gerbsäure zu der des Aetzkali's eingetragen wird.

Das so erhaltene gerbsaure Kali stellt unmittelbar nach dem Auswaschen mit Alkohol ein vollkommen weifses, wenig krystallinisches Pulver, bei gelinder Wärme getrocknet, eine poröse, erdartige, in Wasser leicht und mit grünlicher Farbe auflösliche Masse dar. Die in der Wärme bewirkte, möglichst concentrirte, wässrige Lösung scheidet nach dem Erkalten keine Krystalle ab, und wird durch Alkohol theilweise in Gestalt eines wenig grünlich gefärbten krystallinischen Pulvers wieder gefällt. Wird die wässrige Lösung desselben bei gelinder Wärme eingedampft, so scheidet sich nach und nach eine braune schmierige Materie ab.

I. 0,884 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben durch Glühen 0,172 kohlensaures Kali; diese entsprechen 0,11711 Kaliumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 4457,1.

II. 0,520 Grm. derselben Substanz gaben durch Glühen 0,101 kohlensaures Kali; diese entsprechen 0,069 Kaliumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 4445,7.

I. 0,567 Grm. derselben Substanz gaben bei Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,936 Kohlensäure und 0,157 Wasser; diese entsprechen : 0,25881 Kohlenstoff und 0,0174 Wasserstoff.

II. 0,509 Grm. derselben Substanz gaben ferner, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,837 Kohlensäure und 0,137 Wasser; entsprechend: 0,23243 Kohlenstoff und 0,0152 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von

		berechnet		gefunden I.	gefunden II.
54 Aeq.	Kohlenstoff	= 4127,598	— 45,954	— 45,645	— 45,664
22 „	Wasserstoff	= 274,538	— 3,056	— 3,068	— 2,986
34 „	Sauerstoff	= 3400,000	— 37,855	— 38,052	— 38,081
2 „	Kaliumoxyd	= 1179,840	— 13,135	— 13,235	— 13,269
		8982,076	— 100,000	— 100,000	— 100,000

Gerbsäure und Natron.

$$5\ (C_{18}\ H_8\ O_{12}) + 4\ NaO - 4\ HO$$

$$\text{oder}\quad 4\ (C_{18}\ H_5\ O_9) + 4 \left\{ \begin{matrix} NaO \\ 2\ HO \end{matrix} \right.$$

$$(C_{18}\ H_5\ O_9) + 3\ HO$$

$$\overline{C_{90}\ H_{36}\ O_{56} + 4\ NaO.}$$

Das Verhalten einer wässrigen concentrirten Lösung von Gerbsäure zu kohlensaurem oder ätzendem Natron ist im Allge-

meinen dasselbe, wie bei dem kohlensauren oder ätzenden Kali. Eine Auflösung von Gerbsäure mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron versetzt, giebt Anfangs eine gelbliche Flüssigkeit, welche durch Stehen an der Luft grün wird und einen grünlich gelben, wenig krystallinischen Niederschlag abscheidet.

Um eine Verbindung der Gerbsäure in vollkommen reinem Zustande von stets gleicher Constitution zu erhalten, wurde dasselbe Verfahren beibehalten, wie bei der Darstellung des gerbsauren Kalis. Die hierbei zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln bleiben dieselben. Die Lösung der Gerbsäure und des ätzenden Natrons in 80 pC. haltigem Alkohol dürfen nicht zu concentrirt seyn. Sind sie zu concentrirt oder wendet man zur Auflösung beider absoluten Alkohol an, so erhält man in der Regel eine rothbraune, schmierige Materie, die dem Natronsalze beigemengt ist, welche man aber, wenn sie sich erzeugt haben sollte, leicht von letzterem durch Zusatz von etwas wenigem Wasser trennen kann, wodurch sich ihre einzelnen Theilchen, indem sie das Wasser anziehen, zu einer klebrigen, harzähnlichen Substanz vereinigen, welche zu Boden sinkt, oder an den Wandungen des Gefäfses festklebt, während das in der Flüssigkeit schwimmende reine Natronsalz abgegossen werden kann. Ebenso ist es nöthig, wenn man das Auflösen der Gerbsäure und des Natrons in der Wärme vorgenommen, die Lösungen vor dem Vermischen vollkommen erkalten zu lassen, weil sonst auch häufig die Bildung jener harzähnlichen Materie hervorgerufen wird. Versucht man dasselbe durch Pressen zwischen Löschpapier von allem adhärirenden Alkohol zu befreien, so wird es schmierig, harzähnlich und klebt an dem Papiere so fest an, dafs man es nicht leicht ohne Verunreinigung wieder davon trennen kann. Das Austrocknen an der Luft geschieht sehr allmälig, und es überzieht sich das Salz dabei mit einer grünen Farbe. Am besten trocknet man es daher im Wasserbade, wobei es als eine leichte, poröse, erdartige, schwachgelblich gefärbte Masse zu-

rückbleibt, welche zerrieben ein vollkommen weifses Pulver liefert. Die so getrocknete Verbindung wurde zur Analyse verwendet. Uebergiefst man dieselbe mit wenig Wasser, so klebt sie zu einer gummiartigen Masse zusammen; beim Erhitzen bleibt die Flüssigkeit trüb, und erst bei ziemlich starker Verdünnung wird sie vollkommen klar und durchsichtig, hat eine braune Farbe und besitzt einen zusammenziehenden Geschmack, nach dem Erkalten trübt sie sich allmälig wieder und wird milchig. Die möglichst concentrirte wässrige Auflösung hinterläfst nach dem Verdunsten neben Schwefelsäure das Salz in Form einer den Boden des Gefäfses bedeckenden braunen Haut von glimmerartiger Beschaffenheit, die sich als kleine Blättchen ablöst, deren concentrirte Auflösung sich ebenfalls nach dem Erkalten trübt und milchig wird.

I. 1,026 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben durch Glühen 0,188 kohlensaures Natron; diese entsprechen : 0,11012 Natriumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 3642,0.

II. 0,904 Grm. derselben Substanz gaben durch Glühen 0,154 kohlensaures Natron; diese entsprechen : 0,0902 Natriumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 3971,6.

III. 0,980 Grm. derselben Substahz gaben durch Glühen 0,180 kohlensaures Natron; diese entsprechen : 0,105 Natriumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 3648,4.

I. 0,522 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,895 Kohlensäure und 0,157 Wasser; entsprechend: 0,24747 Kohlenstoff und 0,0174 Wasserstoff.

II. 0,552 Grm. gaben ferner 0,934 Kohlensäure und 0,173 Wasser; diese entsprechen 0,25825 Kohlenstoff und 0,0192 Wasserstoff.

III. 0,526 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,906 Kohlensäure und 0,163 Wasser; diese entsprechen : 0,25051 Kohlenstoff und 0,0181 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von

			berechnet :		gefunden :		
					I.	II.	III.
90 Aeq.	Kohlenstoff	=	6879,330	47,469	47,408	46,784	47,625
36 „	Wasserstoff	=	449,244	3,098	3,333	3,134	3,441
56 „	Sauerstoff	=	5600,000	38,644	38,527	40,105	37,971
4 „	Natron	=	1563,600	10,789	10,732	9,977	10,963
			14492,174	100,000	100,000	100,000	100,000.

entsprechend obiger Formel.

Gerbsäure und Ammoniak.

$$2\,(C_{18}\,H_8\,O_{12}) + AdH_2\,O - 3\,HO.$$

$$\text{Oder:}\quad \begin{array}{l} C_{18}\,H_5\,O_9 + AdH_2\,O \\ C_{18}\,H_5\,O_9 + 3\,HO \\ \hline C_{36}\,H_{17}\,O_{22} + N. \end{array}$$

Wird eine Auflösung der Gerbsäure in Wasser nicht ganz vollständig mit Ammoniak neutralisirt, so erhält man eine gelbrothe Flüssigkeit, welche durch längeres Stehen an der Luft eine grünliche Färbung annimmt; bei einem Ueberschufs von Ammoniak tritt sogleich eine dunkelrothe Färbung ein, wenn beide Lösungen concentrirt sind. Kohlensaures Ammoniak im Ueberschusse bewirkt einen weifsen Niederschlag, der augenblicklich wieder verschwindet; nach längerem Stehen oder Schütteln trübt sich die Flüssigkeit, wird rothbraun und scheidet leichte, weifse Flocken ab.

Die Darstellung einer Verbindung der Gerbsäure mit Ammoniak geschieht auf dieselbe Weise, wie die der Gallussäure mit Ammoniak, nämlich durch Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung der Gerbsäure in *absolutem* Alkohol, nach deren Sättigung sich das gerbsaure Ammoniak in feinen weifsen Flocken abscheidet, bei allzustarker Concentration als weifse, harzartige Materie erhalten wird, die sich nach öfterm Uebergiefsen mit absolutem Alkohol bröckeln und pulvern läfst, — und endlich nach dem Trocknen zwischen Löschpapier und hierauf neben Schwefelsäure als eine schwach bräunlich gefärbte harzähnliche Materie erhalten wird, welche sich mit grofser Leichtigkeit in Wasser auflöst — wefshalb diese Verbindung bei Anwendung von wasserhaltigem Alkohol in Gestalt ölartiger Tropfen sich ausscheidet.

I. 0,513 Grm. der neben Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,960 Kohlensäure und 0,216 Wasser; diese entsprechen : 0,25742 Kohlenstoff und 0,023 Wasserstoff.

II. 0,495 Grm. derselben Substanz gaben ferner 0,931 Kohlensäure und 0,209 Wasser; diese entsprechen : 0,25742 Kohlenstoff und 0,0232 Wasserstoff.

I. 0,615 Grm. derselben Substanz gaben nach der Methode von Dumas zur Bestimmung des Stickstoffs beim Verbrennen mit Kupferoxyd 17 CC. Stickstoff bei 329 Linien Barometerstand und 18° C. Temperatur.

Die Tension des Wasserdampfes bei 18° C. beträgt 6′ 8″. Obige 17 CC. Stickstoff entsprechen bei einer Temperatur von 0° C. und 336 Linien Barometerstand = 15,296 CC. und wiegen 0,019274 Grm.

II. 0,651 Grm. derselben Substanz gaben ferner beim Verbrennen mit Kupferoxyd nach demselben Verfahren 20 CC. Stickstoff bei 331 Linien Barometerstand und 17° C. Temperatur.

Die Tension des Wasserdampfes bei 17° C. = 6′,4.

20 CC. Stickstoff bei 331″ B. und 17° C. sind bei 0° C. und 336″ B. = 18,192 CC., diese wiegen 0,022922.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

		berechnet :		gefunden :	
				I.	II.
36 Aeq.	Kohlenstoff	= 51,521	— 2751,732	— 51,742	— 52,000
17 „	Wasserstoff	= 3,972	— 212,143	— 4,483	— 4,460
22 „	Sauerstoff	= 41,193	— 2200,000	— 40,640	— 40,019
1 „	Stickstoff	= 3,314	— 177,036	— 3,134	— 3,521
		100,000	— 5340,911	— 100,000	— 100,000

entsprechend obiger Formel.

Gerbsäure und Baryt.

Wird eine Lösung von Gerbsäure mit Barytwasser versetzt, so entsteht ein weifser Niederschlag, der bei überschüssiger Gerbsäure sich wieder auflöst, bei überschüssigem Barytwasser dagegen verbleibt, und nach einigem Stehen an der Luft eine grüne Färbung annimmt, die während des Auswaschens die ganze Masse durchdringt. Dasselbe ist auch der Fall, wenn man dem Sättigungspunkte der Säure so nahe als möglich kommt, und einen Ueberschufs von Barytwasser vermeidet. Wird ein gerbsaures Alkali mit Chlorbarium versetzt, so entsteht ein starker, vollkommen weifser Niederschlag, der beim Trocknen an der Luft keine weitere Veränderung erfährt. Trägt man in eine

siedende Lösung der Gerbsäure frisch gefällten kohlensauren Baryt ein, so erfolgt ein Aufbrausen, die filtrirte Flüssigkeit ist schwach braun gefärbt; während dem Abdampfen bis zur möglichsten Concentration scheidet sich aus ihr nichts ab; nach dem Erkalten schlägt sich ein vollkommen weifses Pulver, jedoch nur in geringer Menge nieder. Die möglichst concentrirte Auflösung wird durch Alkohol gefällt. Kocht man eine Lösung von essigsaurem Baryt mit einer concentrirten Lösung der Gerbsäure, so entsteht, selbst beim Eindampfen der Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz, keine Reaction.

a)

$4\,(C_{18}\,H_8\,O_{12}) + 3\,BaO.$

Zur Darstellung dieser Verbindung auf dem Wege doppelter Wahlverwandtschaft wurde eine Auflösung von gerbsaurem Natron mit Chlorbarium vermischt. Es entsteht ein weifser, leichter, flockiger Niederschlag, welcher in kaltem Wasser fast gar nicht, in kochendem in geringer Menge löslich ist. Beim fortgesetzten Auswaschen nimmt diese Verbindung eine äufserst schwach röthliche Farbe an; getrocknet stellt sie ein leichtes, feines, schwach röthlich gefärbtes Pulver dar.

0,564 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung gaben durch Glühen 0,151 kohlensauren Baryt; diese entsprechen 0,11716 Bariumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 4606.

0,494 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,720 Kohlensäure und 0,125 Wasser. Diese entsprechen 0,19908 Kohlenstoff und 0,0138 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

			berechnet :			gefunden :
72 Aeq.	Kohlenstoff	5503,452	—	40,545	—	40,299
32 „	Wasserstoff	399,328	—	2,941	—	2,809
48 „	Sauerstoff	4800,000	—	35,365	—	36,121
3 „	Baryt	2870,640	—	21,149	—	20,771
		13573,420	—	100,000	—	100,000.

b.

$3\,(C_{18}\,H_8\,O_{12}) + 4\,BaO.$

Trägt man in eine kochende Auflösung von Gerbsäure so lange frischgefällten kohlensauren Baryt ein, als noch ein Auf-

brausen erfolgt, so erhält man nach dem Abfiltriren des überschüssig zugesetzten kohlensauren Baryts eine schwach braun gefärbte Flüssigkeit, welche freie Gerbsäure und Baryt in ziemlicher Menge enthält. Sie läfst sich zur möglichsten Concentration eindampfen, ohne dafs sich hierbei etwas abscheidet; nach völligem Erkalten läfst sie aber einen geringen Theil weifser Flocken fallen. Die durch Abdampfen möglichst concentrirte Auflösung wurde mit absolutem Alkohol versetzt, wobei sich ein vollkommen weifses, leichtes, zartes Pulver in reichlicher Menge abschied, das, um alle überschüssige Gerbsäure zu entfernen, wiederholt mit Alkohol ausgewaschen wurde, und sich beim Trocknen etwas braun färbt.

0,661 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben durch Glühen 0,275 kohlensauren Baryt; diese entsprechen 0,2133 Bariumoxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 2969,4.

0,599 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,695 Kohlensäure und 0,115 Wasser; entsprechend 0,1921 Kohlenstoff und 0,0127 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von:

			berechnet:		gefunden:
54	Aeq.	Kohlenstoff	4127,598	— 34,818	— 34,365
24	„	Wasserstoff	299,496	— 2,526	— 2,271
36	„	Sauerstoff	3600,000	— 30,369	— 31,141
4	„	Baryt	3827,520	— 32,287	— 32,223
			11854,614	— 100,000	— 100,000

entsprechend obiger Formel.

Gerbsäure und Bleioxyd.

$$C_{18}\ H_5\ O_9 + 3\ PbO.$$

Nach Liebig erhält man diese Verbindung, wenn man eine Auflösung von reiner Gerbsäure in eine kochende Auflösung von essigsaurem Bleioxyd giefst, in der Art, dafs ein Theil des letztern im Ueberschufs bleibt, und die abfiltrirte Flüssigkeit durch Gerbsäurelösung noch weiter gefällt wird. Es bildet sich ein gelblicher, pulveriger Niederschlag. Man ist sicher, ihn vollkommen rein und stets von constanter Zusammensetzung zu erhalten, wenn man ihn eine Viertelstunde in der Flüssigkeit,

welche viel Bleioxyd, allein auch einen Ueberschufs von Essigsäure enthält, kochen läfst. Dieses Salz ist so wenig löslich, dafs das zuletzt davon abfliefsende Waschwasser durch Schwefelwasserstoff nicht mehr getrübt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, ist dieser Niederschlag gelblich; bei 100° C. getrocknet, ist er weifsgrau (Liebig).

Die Analyse desselben giebt 64 pC. Bleioxyd nnd 21 pC. Kohlenstoff, was mit obiger Formel vollkommen übereinstimmt (Liebig).

Berzelius stellte aufserdem noch ein Bleisalz dar, welches 34,21 pC. Bleioxyd enthält, welches sich ausdrücken läfst durch die Formel:

$$2\,(C_{18}\,H_5\,O_9) + \begin{cases} 2\ PbO \\ 4\ HO \end{cases} + aq.$$

$$\text{Oder}:\quad (C_{18}\,H_5\,O_9) + \begin{cases} PbO \\ 2\ HO \end{cases} + \tfrac{1}{2}\ aq.$$

Hierin bildet die Gallussäure eine vollkommen ähnliche Verbindung.

Gerbsaures Eisenoxyd und Antimonoxyd sind von Pelouze analysirt worden; ersteres ist nach der Formel:

$$3\,(C_{18}\,H_8\,O_{12}) + Fe_2\,O_3.$$

letzteres nach der Formel:

$$3\,(C_{18}\,H_8\,O_{12}) + Sb_2\,O_3$$

zusammengesetzt.

Wirkung des Kalis auf die Gerbsäure unter Luftzutritt.

Trägt man in eine mäfsig verdünnte Kalilauge so viel trockner Gerbsäure ein, als sich darin ohne Anwendung von Wärme auflöst, während die Flüssigkeit dabei noch stark alkalisch reagirt und schmeckt, und setzt diese Lösung in einem geräumigen Gefäfse dem Einflusse der Luft aus, so färbt sich die Flüssigkeit goldgelb, und wird sehr bald von einer Masse rothbrauner Adern durchzogen, fortwährend dunkler und zuletz blutroth; und es kommt endlich nach drei- bis viertägigem

stehen ein Zeitpunkt, bei welchem sie so dunkelroth gefärbt ist, dafs sie fast undurchsichtig erscheint.

Fällt man sie jetzt mit essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein ziegelrother Niederschlag, aus welchem bei Behandlung mit Essigsäure unter starkem Aufbraufsen Kohlensäure ausgetrieben wird, wobei der Niederschlag eine schön carminrothe Farbe annimmt; übersättigt man die von demselben abfiltrirte essigsaure Flüssigkeit mit Ammoniak, so fällt gerbsaures Bleioxyd nieder, dessen Gerbsäure sich also dem Einflufs des Kalis entzogen hatte, welches (gerbsaure Bleioxyd) gleichzeitig in dem Niederschlage enthalten war und bei der Behandlung desselben mit Essigsäure aufgelöst wurde.

Um diesen rothen Bleioxydniederschlag in möglichst reinem Zustande und von allem gerbsaurem Bleioxyd vollkommen befreit zu erhalten, wurde er zu wiederholten Malen mit Essigsäure ausgewaschen und zuletzt so oft mit verdünnter Essigsäure gekocht, bis die abfiltrirte Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak keinen Gehalt an gerbsaurem Bleioxyd mehr zu erkennen gab.

Erhitzt man diese Verbindung mit *concentrirter* Essigsäure zum Sieden, so löst sich eine geringe Menge darin auf; die abfiltrirte Flüssigkeit ist schwach röthlich gefärbt, und läfst auf Zusatz von Ammoniak einen flockigen, gelblichroth gefärbten Präcipitat fallen. In diesem rothen Bleisalze ist also die durch den Einflufs des Kalis unter Mitwirkung der Luft aus der Gerbsäure entstandene, neue Materie an Bleioxyd gebunden enthalten, welches Bleisalz nach dem Trocknen ein ziegelrothes Pulver darstellt und beim Befeuchten mit Wasser fast carminroth wird. Welche Veränderung die Gerbsäure hierbei erlitten hat, geht aus nachstehenden Analysen hervor.

I. 0,844 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben durch Behandeln mit Schwefelsäure und Alkohol 0,730 schwefelsaures Bleioxyd; diese entsprechen 0,5370 Bleioxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 2191,7.

II. 0,786 Grm. derselben Substanz gaben ebenso behandelt 0,679 schwe-

fehaenes Bleioxyd, diese entsprechen 0,49949 Bleioxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht 2194,4.

I. 0,791 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,504 Kohlensäure und 0,069 Wasser; diese entsprechen 0,13936 Kohlenstoff und 0,0068 Wasserstoff.

II. 0,745 Grm. derselben Substanz gaben ferner mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,473 Kohlensäure und 0,062 Wasser; diese entsprechen 0,13078 Kohlenstoff und 0,0068 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

		berechnet :		gefunden : I.	gefunden : II.
15 Aeq.	Kohlenstoff	1146,555	— 17,659	— 17,618	— 17,567
5 „	Wasserstoff	62,395	— 0,961	— 0,960	— 0,912
11 „	Sauerstoff	1100,000	— 16,944	— 17,797	— 17,973
3 „	Bleioxyd	4183,500	— 64,436	— 63,625	— 63,548
		6492,450	— 100,000	— 100,000	— 100,000.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Verbindung mit der Zusammensetzung des gerbsauren Bleioxyds, so ergiebt sich, dafs dieselbe drei Atome Kohlenstoff weniger und zwei Atome Sauerstoff mehr, auf dieselbe Menge Bleioxyd, enthält.

Ein Atom Gerbsäure mufs also, um in diese neue Verbindung umgewandelt zu werden, acht Atome Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, wovon sechs Atome dazu verwendet werden, um mit drei Atomen Kohlenstoff der Gerbsäure drei Atome Kohlensäure zu bilden, welche beim Behandeln der Gerbsäure mit Kali sich mit letzterm zu kohlensaurem Kali verbinden; die übrigen zwei Atome Sauerstoff treten in die Elemente der an Kohlenstoff ärmer gewordenen Gerbsäure ein, und bilden eine neue Säure, welche die Fähigkeit hat, sich wie die Gerbsäure mit drei Atomen Bleioxyd zu verbinden, also vorderhand als eine dreibasische Säure betrachtet werden dürfte, welche nach der Formel :

$$C_{15}\, H_5\, O_{11} + 3\, HO \text{ oder}$$
$$C_{15}\, H_8\, O_{14}$$

zusammengesetzt wäre; — die ich mit dem Namen *Tannoxylsäure* bezeichne.

Dafs der Sauerstoff der Luft bei dieser Einwirkung des Kalis auf die Gerbsäure den gröfsten Antheil hat, unterliegt kei-

nem Zweifel. Stellt man nämlich diesen Versuch in einem Probierröhrchen an, und setzt zu überschüssigem Aetzkali einige Tropfen einer Lösung von Gerbsäure, so kann man auf's Deutlichste beobachten, dafs die rothe Färbung der Flüssigkeit von ihrer Oberfläche aus beginnt; schliefst man, nach dem Vermischen dieser beiden Flüssigkeiten, sogleich die Luft vollkommen ab, so steigert sich ihre kaum gelblichrothe Farbe nicht im Geringsten, wird aber bei Luftzutritt fortwährend intensiver, so dafs die Flüssigkeit, wenn sie concentrirt ist, fast undurchsichtig wird. Dafs ferner gleichzeitig Kohlensäure gebildet wird, beweist aufser dem durch die Analyse erhaltenen Minus an Kohlenstoff die freie Entwickelung der Kohlensäure aus dem erhaltenen Bleiniederschlage beim Behandeln desselben mit Essigsäure.

Digerirt man diesen rothen Bleioxydniederschlag mit Alkohol und so viel Schwefelsäure, dafs ein Theil dieser Verbindung unzerlegt zurückbleibt, so erhält man eine dunkelbraunroth gefärbte Flüssigkeit, welche die an das Bleioxyd gebunden gewesene Säure in Auflösung enthält, welche stark sauer schmeckt, nach dem Verdampfen im Wasserbade als rothe, syrupartige, nicht krystallisirbare Flüssigkeit zurückbleibt und, zur vollkommenen Trockene abgedampft, eine saure braunrothe Materie hinterläfst, deren Untersuchung ich mir noch weiter vorbehalte.

Eine noch weitere Veränderung erleidet die Gerbsäure bei überschüssigem Kali in der *Siedhitze* unter Luftzutritt.

Es wurde bei der Gallussäure erwähnt, dafs man durch Kochen der Gerbsäure mit überschüssigem Kali, eine der angewandten Quantität Gerbsäure nahe entsprechende Quantität Gallussäure erhält, wenn man, sobald man bei dem Eintragen der Gerbsäure zur überschüssig siedenden Kalilauge keine Reaction mehr bemerkt, das Sieden der Flüssigkeit unterbricht. Läfst man aber die Flüssigkeit über diesen Zeitpunkt hinaus noch länger fortsieden, etwa 2 — 3 Stunden lang unter zuweiligem Ersatz des verdunstenden Wassers, so wird dieselbe zuletzt braun-

schwarz und scheidet nach Uebersättigung mit Essigsäure keine Spur von krystallisirter Gallussäure mehr ab; läfst dagegen mit Salzsäure übersättigt, einen bräunlich schwarzen Niederschlag fallen, ähnlich der Humin- oder Ulminsäure, welcher aber nicht mehr erscheint, wenn die Flüssigkeit an der Luft längere Zeit stehen bleibt.

Fällt man die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein ähnlicher Niederschlag.

Um die Veränderung zu erfahren, welche die Gerbsäure nach ihrer Umbildung in Gallussäure in diesem Fall noch *weiter* erfährt, wurde auch hier die Bleiverbindung dieser schwarzen Materie dargestellt, und zur Reinerhaltung derselben, Gerbsäure in siedende Kalilösung von 1,27 specifisches Gewicht bis zum Ausbleiben des Aufschäumens eingetragen; das Sieden bei einem Ueberschusse von Kali noch so lange fortgesetzt, bis eine kleine Probe, mit Essigsäure übersättigt, nach dem Erkalten vollkommen klar bleibt und keine Krystalle von gefärbter Gallussäure mehr abscheidet; inzwischen zuweilen das verdunstete Wasser ersetzt und, wenn ihr laugenhafter Geschmack sich zum Theil vermindert hatte, von neuem eine kleine Portion Kalilauge hinzugegeben, nun mit Essigsaure übersättigt, wobei man ein starkes Aufbrausen und Entwickeln von Kohlensäure beobachtet. Die mit Essigsäure übersättigte Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der braunschwarze Rückstand, welcher also eine Verbindung dieser durch den Einflufs des Kalis auf die Gerbsäure entstandenen, schwarzen Verbindung mit Kali ist, so oft mit gewöhnlichem Alkohol behandelt, bis alles essigsaure Kali und etwa unzersetzt gebliebene Gallussäure entfernt war, alsdann in Wasser gelöst, die filtrirte Lösung mit freier Essigsäure versetzt und mit überschüssigem essigsaurem Bleioxyd gefällt. Es entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, welcher getrocknet ein feines Pulver darstellt.

I. 0,836 Grm. der bei 100° C getrockneten Substanz gaben 0,680 schwefelsaures Bleioxyd; diese entsprechen 0,5002 Bleioxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 2330,5.

II. 0,828 Grm. derselben Substanz gaben 0,677 schwefelsaures Bleioxyd; diese entsprechen 0,49802 Bleioxyd. Hieraus berechnetes Atomgewicht : 2318,4.

I. 0,807 Grm. derselben Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,677 Kohlensäure und 0,101 Wasser; diese entsprechen 0,187195 Kohlenstoff und 0,0112 Wasserstoff.

II. 0,807 Grm. gaben ferner beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,674 Kohlensäure und 0,094 Wasser; diese entsprechen 0,18636 Kohlenstoff und 0,0104 Wasserstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung von :

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
14 Aeq.	Kohlenstoff	1070,118	23,217	23,196	23,093
4 „	Wasserstoff	49,916	1,083	1,387	1,288
7 „	Sauerstoff	700,000	15,189	15,562	15,471
2 „	Bleioxyd	2789,000	60,511	59,835	60,147
		4609,034	100,000	100,000	100,000.

Durch die weitere Einwirkung des Kalis auf die Gerbsäure in der Siedhitze, und da diese zuerst in Gallussäure übergeführt wird, also durch die weitere Einwirkung des Kalis auf die Gallussäure in der *Siedhitze*, entsteht demnach wieder eine andere Säure, welche die Fähigkeit hat, sich mit 2 Aeq. Bleioxyd zu vereinigen und vorderhand als eine zweibasische betrachtet werden dürfte, die, wenn man die Aequivalente des Bleioxyds durch seine Aequivalente an Wasser ersetzt, nach der Formel :

$$C_{14}\ H_4\ O_7 + 2\ HO \text{ oder :}$$

$$C_{14}\ H_6\ O_9$$

zusammengesetzt wäre, die ich mit dem Namen »Tannomelansäure« bezeichnen will.

Vergleicht man die Zusammensetzung der wasserfreien Tannoxylsäure mit der der wasserfreien Tannomelansäure, so ergiebt ergiebt sich, dafs 3 Atome der erstern unter Aufnahme von 22 Atomen Sauerstoff aus der Luft in 2 Atome der letztern umgewandelt werden, wobei sich 7 Atome Wasser und 17 At. Kohlensäure abscheiden.

$$
\begin{array}{llll}
C_{45} & H_{15} & O_{33} & = 3 \text{ Aeq. Tannoxylsäure} \\
 & & O_{22} & \text{aus der Luft aufgenommen.} \\
\hline
C_{45} & H_{15} & O_{55} & \\
C_{28} & H_8 & O_{41} & = 2 \text{ Aeq. Tannomelansäure} \\
\hline
C_{17} & H_7 & O_{14} & \text{entsprechend} \\
= C_{17} & & O_{34} & = 17 \text{ Aeq. Kohlensäure} \\
 & H_7 & O_7 & = 7 \text{ » Wasser.}
\end{array}
$$

Es wurde bei der Darstellung des tannnoxylsauren Bleioxyds erwähnt, dafs die Bildung dieser Säure durch blofses Stehenlassen der Gerbsäure mit überschüssigem Kali an der Luft Statt findet; bei der Darstellung des tannomelansauren Bleioxyds aber wurde angeführt, dafs die Tannomelansäure entstehe, wenn diese Flüssigkeit über den Zeitpunkt, wo die Gerbsäure in Gallussäure übergeführt sey, noch länger im Sieden erhalten wird, woraus gefolgert werden mufs, dafs die Tannoxylsäure als ein weiteres, und die Tannomelansäure als letztes Zersetzungsproduct der Gerbsäure zu betrachten ist. Denn erhitzt man die durch längeres Stehenlassen der Gerbsäure mit Kalilauge an der Luft erhaltene Flüssigkeit, welche also zum gröfsten Theile als tannoxylsaures Kali zu betrachten ist, zum Sieden, und erhält sie darin so lang, bis das heftige Aufschäumen derselben vorüber ist, so erhält man beim Uebersättigen mit Essigsäure oder Salzsäure nach dem Erkalten krystallisirte Gallussäure; setzt man hingegen das Sieden der Flüssigkeit über diesen Zeitpunkt hinaus länger fort, so erhält man beim Uebersättigen derselben mit einer Säure die Tannomelansäure.

Vergleicht man ferner die Zusammensetzung der wasserfreien Tannomelansäure mit der der wasserfreien Gallussäure, so findet man, dafs 3 Atome der erstern unter Aufnahme von 1 Atom Wasser und 11 Atomen Sauerstoff aus der Luft, bei gleichzeitiger Bildung von 7 Atomen Kohlensäure, in 1 Atom der letztern übergeführt werden :

$$
\begin{array}{llll}
C_{21}\ H_3\ O_9 & = 3 & \text{At.} & \text{Gallussäure} \\
H\ \ O & = 1 & » & \text{Wasser} \\
O_{11} & & & \text{aus der Luft aufgenommen} \\
\hline
C_{21}\ H_4\ O_{21} & & & \\
C_{14}\ H_4\ O_7 & = 1 & \text{At.} & \text{Tannomelansäure} \\
\hline
C_7\ \ O_{14} & = 7 & » & \text{Kohlensäure.}
\end{array}
$$

Um einen leichtern Ueberblick zu gewinnen, welche Veränderung die Gerbsäure erfährt, um in Tannoxylsäure, dann in Gallussäure und zuletzt in Tannomelansäure überzugehen, möge folgendes Schema dienen.

Beim Stehenlassen der Gerbsäure mit Kali an der Luft nehmen:

$$
\begin{array}{lll}
 & C_{54}\ H_{15}\ O_{27} & = 3\ \text{At. wasserfr. Gerbsäure} \\
 & O_{24} & \text{Sauerstoff aus der Luft auf} \\
\hline
 & C_{54}\ H_{15}\ O_{51} & \\
\text{es entstehen} & C_9\ \ O_{18} & = 9\ \text{At. Kohlensäure, welche an das Kali treten.} \\
\hline
\text{und} & C_{45}\ H_{15}\ O_{33} & = 3\ \text{At. wasserfr. Tannoxyls.}
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{lll}
\text{Beim Erhitzen dieser Flüssigkeit zum Sieden bis zum Aufhören d. schäumenden Reaction treten aus} & C_3\ \ O_6 & = 3\ \text{At. Kohlensäure} \\
\hline
 & C_{42}\ H_{15}\ O_{27} & \\
\text{und} & H_9\ O_9 & = 9\ »\ \text{Wasser;} \\
\hline
\text{es entstehen} & C_{42}\ H_6\ O_{18} & = 6\ »\ \text{wasserfreie Gallussäure.} \\
\text{Bei weiterm fortgesetzten Sieden d. Flüssigkeit werden aufgenommen} & H_2\ O_2 & = 2\ \text{At. Wasser} \\
\text{und} & O_{22} & \text{aus der Luft;} \\
\hline
 & C_{42}\ H_8\ O_{42} & \\
\text{wobei gebildet werden} & C_{14}\ \ O_{28} & = 14\ \text{At. Kohlensäure} \\
\hline
\text{und} & C_{28}\ H_8\ O_{14} & = 2\ »\ \text{wasserfreie Tannomelansäure.}
\end{array}
$$

Die consumirte beträchtliche Quantität verwendeter Gallussäure und Gerbsäure, so wie die darauf verwendete Zeit verbieten mir vorderhand die Fortsetzung meiner Untersuchung, — aber unterlassen will ich nicht zu bemerken, dafs ich die Ausdauer in derselben nur der Aufmunterung und der unausgesetzten Theilnahme des Hrn. Prof. Liebig verdanke.

Ueber die Zusammensetzung und Eigenschaften des Gallenfarbstoffes;

von Prof. Dr. *Scherer*.

Ein im Sommer des Jahres 1844 in der medicinischen Klinik des Juliushospitals zu Würzburg vorgekommener Fall einer sehr intensiven lange andauernden Gelbsucht bot mir Gelegenheit, den Gallenfarbstoff in ziemlicher Menge aus dem daran sehr reichen Harne auszuscheiden und im reinen Zustande zu untersuchen.

Der Harn dieses Kranken war, frisch gelassen, stets mehr oder weniger gelb bis bräunlich, wurde aber nach einigem Stehen, oft auch erst nach 24 — 36 Stunden dunkler von Farbe, was nicht selten in's Gras- und Dunkelgrüne überging. Gleichzeitig mit dieser Farbenveränderung stellte sich in dem frisch gelassen meist neutralen oder sogar schwach alkalischen Harne eine saure Reaction und damit eine sehr reichliche Ausscheidung von Harnsäure ein. Letztere war dann stets von Gallenfarbstoff bräunlich bis grün gefärbt, was von der Neigung der Farbstoffe, mit aus einer Flüssigkeit sich abscheidenden Körpern sich zu verbinden, herrührt. Der Harn wurde auf das sorg-

fältigste auf Gallensäure geprüft, allein nie konnte eine Spur derselben aufgefunden werden, gleichwie mir dieses trotz der sorgfältigsten Untersuchungen auch nie in anderem icterischen Harne gelungen ist. Ich möchte daher glauben, dafs die früheren Angaben von Simon, welcher nebst dem Gallenfarbstoffe auch Bilin u. s. w. in icterischem Harne gefunden haben will, auf einer Täuschung beruhten.

Auch in dem Blute dieses Kranken, welches ein sehr intensiv gelb gefärbtes Serum besafs, konnte aufser dem Gallenfarbstoffe kein anderer Bestandtheil der Galle als Cholestrin entdeckt werden. In beiden Flüssigkeiten, dem Harne sowohl als dem Blute, wurde die Nachweisung der Gallensäure in der Art versucht, dafs diesen Flüssigkeiten basisch essigsaures Bleioxyd zugesetzt und der getrocknete Niederschlag mit Alkohol ausgekocht wurde. Es löste sich keine Spur von gallensaurem Bleioxyd auf. Auch die mir damals schon bekannte Reaction von Pettenkofer mit Zucker und Schwefelsäure, gab ein negatives Resultat.

Aus dieser Nichtnachweisbarkeit der Gallensäure im Blute und Harn, in einer Krankheit wie Icterus, wo der Gallenfarbestoff sich in so grofser Menge in beiden vorfindet, in einer Krankheit, wo entweder in Folge einer Störung der Leberfunction keine Secretion in der Gallenblase Statt findet, oder, was weniger wahrscheinlich ist, das Secernirte resorbirt wird, aus dieser Nichtnachweisbarkeit geht wohl zur Genüge hervor, was von den Einwürfen derjenigen zu halten ist, die Liebig's Ansicht über die Verwendung der Galle im Respirationsprocesse defshalb verwerfen wollten, weil sich die Galle im Blute nicht nachweisen lasse. Bedenkt man die so schnelle und leichte Zersetzbarkeit dieses Stoffes, das Zusammenkommen desselben im Blute mit so vielen im Oxydations- und Umsetzungsprocesse begriffenen organischen Substanzen, so ist es klar, dafs dieselbe alsbald metamorphosirt werden, folglich als Gallensäure nicht

mehr erkannt werden wird. Ein sehr merkwürdiges Beispiel in dieser Beziehung ist folgendes: Von einem Arzte wurde mir eine ganz dunkelgrüne, durch Erbrechen entleerte Flüssigkeit zugeschickt, da derselbe Grünspahn! darin vermuthete. Die Untersuchung von Dr. Menges unter meiner Leitung mit der gröfsten Sorgfalt ausgeführt, wies eine grofse Menge freier Salzsäure nach, und die dunkelgrüne Färbung war hervorgebracht durch eine enorme Quantität darin enthaltenem, von der Salzsäure theilweise in Flocken abgeschiedenem Gallenfarbstoff. Trotz dieses vielen Gallenfarbstoffes und daher gewissen Ergusses von Galle in den Magen, liefs sich dennoch keine Spur von Gallensäure mehr in der Flüssigkeit entdecken, ein Beweis, wie schnell dieselbe in Berührung mit organischen Substanzen, hier mit dem sauren Magensafte und Pepsin, metamorphosirt wird.

Die Reindarstellung des Gallenfarbstoffes aus dem oben erwähnten icterischen Harne geschah in folgender Weise:

Der frische Harn ward zur Entfernung von Schleim und allenfalls schon ausgeschiedener Harnsäure filtrirt und hierauf mit Chlorbarium versetzt. Der erhaltene hellgrüne Niederschlag wurde sodann mit Wasser ausgewaschen, filtrirt und darauf aus demselben der Gallenfarbstoff nach zwei verschiedenen Methoden abgeschieden.

1) Der Niederschlag wurde mit kohlensaurem Natron und Wasser gekocht und die erhaltene gelbe Lösung nach dem Filtriren mit Salzsäure zerlegt. Der so vom Natron getrennte, in der sauren Flüssigkeit beinahe unlösliche Farbstoff wurde sodann abfiltrirt, der Niederschlag, um allenfalls mitgefällte Harnsäure zu entfernen, in einer Mischung von zwei Theilen Alkohol und einem Theil Aether gelöst und die erhaltene prächtig dunkelgrüne Flüssigkeit verdunstet. Der Farbstoff legte sich sodann an die Wände der Porcellanschale als dunkelgrüne Masse an, die bei langsamer Verdunstung vollkommen trocken wurde und sich dann leicht zu einem feinen Pulver zerreiben liefs. Dieses

Pulver wurde so lange mit destillirtem Wasser, in welchem es unlöslich ist, gewaschen, als dieses noch durch salpetersaures Silber die Gegenwart von Salzsäure zu erkennen gab.

Da sich jedoch der durch Salzsäure aus der Natronlösung gefällte Gallenfarbstoff etwas schwer filtriren läfst, so zog ich es später vor, die mit Salzsäure zersetzte Lösung bei gelinder Wärme einzudampfen und durch obige Mischung von Alkohol und Aether von dem entstandenen Chlornatrium und allenfalls gefällter Harnsäure zu trennen.

2) Eine andere, viel einfachere Methode, die ich später bei genauerer Erkenntnifs der Eigenschaften des Gallenfarbstoffes einschlug, war folgende :

Der erhaltene Barytniederschlag wurde geradezu mit Alkohol und Salzsäure bei gelinder Digestionswärme zerlegt, die erhaltene alkoholische Lösung abgedampft, mit Wasser auf dem Filter ausgewaschen, nochmals in einer Mischung von Alkohol und Aether gelöst und abermals verdunstet.

Der nach beiden Methoden erhaltene, mit destillirtem Wasser zur Entfernung aller Salzsäure gewaschene Farbstoff, stellt ein sehr schönes, feines, dunkelgrünes, in Wasser beinahe unlösliches, in Weingeist und Alkohol leicht, in reinem Aether etwas schwerer lösliches Pulver dar. Setzt man dem Wasser nur etwas weniges kaustisches oder kohlensaures Alkali zu, so löst sich derselbe in grofser Menge darin auf und ertheilt der Flüssigkeit eine braune bis gelbe Farbe; eben so ist derselbe leichter löslich in einem Wasser, welches alkalische Salze enthält, als in destillirtem reinem Wasser. Mit Salzsäure im Ueberschufs längere Zeit digerirt, wird die grüne Farbe allmälig zu einer schwarzbraunen, und eben so findet dieses statt, wenn derselbe längere Zeit mit Alkalien gelinde erwärmt wird. Er verliert in beiden Fällen an seiner leichten Löslichkeit in Alkohol und wird dagegen etwas leichter in Wasser löslich; eben so verliert er

dadurch die Eigenschaft, mit Salpetersäure die bekannten charakteristischen Farbenveränderungen zu erleiden.

Diese Farbenveränderung giebt der durch Salzsäure grüngewordene Gallenfarbstoff ebenfalls nicht, wohl aber sehr schön, wenn derselbe wieder in einer alkalischen Flüssigkeit gelöst wird. Um mich zu überzeugen, ob der mit destillirtem Wasser bis zur Entfernung aller freien Salzsäure ausgewaschene Farbstoff, letztere Säure nicht noch in chemischer Verbindung enthalte, wurde eine Quantität desselben (0,192 Grm.) mit reinem kohlensaurem Kali zersetzt, abgedampft und geglüht. Die erhaltene Salzmasse in Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, lieferte eine unwägbare Spur von Chlorsilber. Eben so überzeugte ich mich von der Abwesenheit von Schwefelsäure und Phosphorsäure.

0,274 Grm. hinterliefsen beim Glühen für sich keine wägbare Asche. Durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyde wurden für den nach der ersten Methode dargestellten Gallenfarbstoff erhalten :

I. 0,338 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyde verbrannt, 0,824 Kohlensäure und 0,234 Wasser.

II. 0,253 Grm. gaben 0,620 Kohlensäure und 0,173 Wasser. 0,303 Grm. gaben, mit Natronkalk verbrannt, 0,320 Platinsalmiak.

Es berechnet sich hieraus folgende Zusammensetzung :

	I.		II.
Kohlenstoff	67,409	—	67,761
Wasserstoff	7,692	—	7,598
Stickstoff	6,704	—	6,704
Sauerstoff	18,195	—	17,937
	100,000	—	100,000.

Zur Vergleichung, ob die Art und Weise der Reindarstellung von Einflufs auf die Zusammensetzung dieses Körpers sey,

wurde sodann auch von dem nach der zweiten oben beschriebenen Methode gewonnenen Gallenfarbstoff eine Elementaranalyse vorgenommen.

0,281 Grm. desselben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,693 Kohlensäure und 0,189 Wasser.

0,332 Grm. gaben, mit Natronkalk verbrannt, 0,370 Platinsalmiak. Hieraus berechnet sich :

Kohlenstoff	68,192
Wasserstoff	7,473
Stickstoff	7,074
Sauerstoff	17,261
	100,000.

Ob der geringe Unterschied im Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte zwischen dem ersteren und dem letzteren Körper wesentlich, oder ob es nur eine gewöhnliche Analysendifferenz sey, konnte ich aus Mangel an Material nicht entscheiden.

Um jedoch zu erfahren, welche Veränderung dieser Farbstoff bei längerer Einwirkung von Luft, Säuren und Alkalien erleidet, wurden zwei Quantitäten desselben, die eine mit überschüssiger Salzsäure, die andere mit vorwaltendem kohlensauren Natron und etwas Aetzkali vierzehn Tage lang bei einer Temperatur von 30 — 35° in flachen, offenen Gefäfsen erhalten, wobei sie die schon oben erwähnten Farbenveränderung erlitten, sodann nach der ersten der obigen Methoden wieder rein dargestellt.

I. Von der mit Salzsäure im Ueberschufs digerirten Quantität lieferten alsdann :

0,275 Grm. bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,615 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

0,316 Grm. mit Natronkalk verbrannt 0,452 Platinsalmiak.

II. Von der mit überschüssigem kohlensauren Natron und Aetzkali digerirten Quantität ergaben :

0,269 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,604 Kohlensäure und 0,159 Wasser.

0,354 Grm. mit Natronkalk verbrannt 0,396 Platinsalmiak.

Folglich enthielten :

Kohlenstoff	61,837	—	62,086
Wasserstoff	6,464	—	6,567
Stickstoff	9,080	—	7,101
Sauerstoff	22,619	—	24,246
	100,000	—	100,000.

Es geht aus diesen Analysen hervor, dafs der Gallenfarbstoff, bei längerer Einwirkung von Luft, jedenfalls *viel Kohlenstoff* und *Wasserstoff* verliert.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate der Analyse des reinen Gallenfarbstoffes differiren sehr bedeutend, von den von mir früher für Gallenfarbstoff aus Gallensteinen erhaltenen. (Vergl. chemische und mikroskopische Untersuchungen zur Pathologie von Prof. Dr. Scherer, Heidelberg bei Winter 1843.) Der Kohlenstoffgehalt betrug bei jenen 74 pC., der Wasserstoff 6,3 und der Stickstoffgehalt 14,4 pC. Da es mir sehr wahrscheinlich war, dafs in der grofsen Quantität von anorganischen Bestandtheilen, und namentlich dem in der Asche dieser Gallensteine befindlichen kohlensauren Kalke und in der phosphorsauren Magnesia die Ursache dieser bedeutenden Differenz lag, wovon ersterer vielleicht als solcher in der damals nur mit Aether, Alkohol und Wasser, und um eine allenfallsige Veränderung der Substanz durch Säuren zu vermeiden, nicht mit Salzsäure behandelten Gallensteinen enthalten war, die phosphorsaure Magnesia aber als phosphorsaure Ammoniakmagnesia, — so behandelte ich, da ich noch eine kleine Quantität dieser Gallensteine besafs, dieselben nun auch mit Salzsäure, nebst Alkohol, Aether und Wasser, und wirklich ergab sich dabei eine ziemlich bedeutende Entwickelung von Kohlensäure, und in der durchgelaufenen Flüs-

sigkeit liefs sich auf Zusatz von Kali und gelindes Erwärmen das von der phosphorsauren Ammoniakmagnesia stammende Ammoniak erkennen. Es war daher vorauszusehen, dafs der gröfsere Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff von den, bei den Verbrennungen aus den anorganischen Substanzen freigewordenen Stoffen herrührte. Es wurde defshalb zur Vergleichung die Elementaranalyse mit dem nunmehr auch mit Salzsäure ausgewaschenem Stoffe vorgenommen und jetzt folgende Zusammensetzung erhalten :

Kohlenstoff	62,491
Wasserstoff	6,148
Stickstoff	8,169
Sauerstoff	23,192
	100,000,

woraus hervorgeht, dafs der in den schwarzen, leicht zerreiblichen cholesterinarmen Gallensteinen enthaltene Farbstoff in seiner Zusammensetzung demjenigen sehr nahe kommt, welcher durch längere Behandlung des gewöhnlichen Gallenfarbstoffs mit Säuren oder Alkalien unter Zutritt der Luft entsteht. Dafs jedoch nebst diesem analysirten, die Hauptmasse der Gallensteinchen bildenden Farbstoffe, auch noch ein anderer, wahrscheinlich Kohlenstoff und Wasserstoff reicherer, dem normalen sich mehr nähernder Farbstoff in demselben enthalten ist, geht aus dem Umstande hervor, dafs sowohl beim Auskochen mit Alkohol und Aether, als auch namentlich beim Behandeln mit Salzsäure, sich diese Flüssigkeiten färbten, also jedenfalls einen Theil des Farbstoffs auflösten. Die Menge des Materials war zu gering, um dieses genauer bestimmen zu können.

Ueber die Rutinsäure;

von *A. Borntràger*.

In dem Kraut von Ruta graveolens ist ein krystallisirbarer Stoff enthalten, der zuerst von Dr. Weifs beobachtet und von ihm *Rutin* genannt worden ist*). Aufgefordert durch meinen Lehrer, den Hrn. Prof. Wöhler, habe ich diese Substanz einer näheren Untersuchung unterworfen. Da sie offenbar eine, wenn auch nur schwache Säure ist, so werde ich sie *Rutinsäure* nennen, um so mehr, als Namen mit der Endigung *in* organische Basen bezeichnen und diesen vorbehalten bleiben müssen.

Für die Darstellung der Rutinsäure habe ich im Wesentlichen dasselbe Verfahren befolgt, welches von Dr. Weifs angewendet worden ist, indessen mit einigen Modificationen, die ich angeben will, da nur dadurch die Substanz rein zu erhalten war.

Getrocknete und zerschnittene Gartenraute wird mit gewöhnlichem Essig etwa eine halbe Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit ausgeprefst und mehrere Wochen lang stehen gelassen. Im Verlaufe dieser Zeit scheidet sich die Rutinsäure, gemengt mit vielen anderen Stoffen, theils als Bodensatz, theils in mikroskopischen Krystallen ab. Durch Abdampfen der davon getrennten Flüssigkeit kann man noch etwas mehr erhalten.

Die abgesetzte unreine Säure wäscht man mit kaltem Wasser ab, kocht sie dann mit ungefähr der vierfachen Menge reiner, mit vier Theilen Wassers verdünnter Essigsäure aus und filtrirt die Lösung. Nach einigen Tagen scheidet sich der gröfste Theil der Rutinsäure wieder krystallinisch aus. Nach dem theilweisen Verdampfen der übrigen Auflösung findet nach einiger Zeit eine neue Absetzung Statt. Die sämmtliche erhaltene Säure wird mit

---

*) Pharmaceut. Centralblatt 1842 p. 903.

kaltem Wasser gewaschen, in der etwa sechsfachen Gewichtsmenge siedenden Alkohols aufgelöst, etwas gute Thierkohle zugemischt und filtrirt. Diese Auflösung wird mit etwa ⅛ Wasser vermischt, der Alkohol ganz davon abdestillirt und der Rückstand mehrere Tage lang an einem kühlen Ort stehen gelassen, während dessen die Säure auskrystallisirt. In der übrigbleibenden Mutterlauge bleibt aber noch sehr viel aufgelöst, daher diese nachher durch Abdampfen von Neuem concentrirt werden mufs. Stets geht die Absetzung der Säure nur ganz allmälig vor sich und stets um so leichter, je niedriger die Temperatur ist. Dieses Verfahren hat unter anderen den Vortheil, dafs man viel Alkohol spart; denn so leicht die Rutinsäure in Alkohol löslich ist, wenn sie rein ist, so grofse Mengen Alkohols bedarf sie, wenn sie noch andere Stoffe beigemengt enthält.

Die Ausbeute, die man erhält, ist nur klein; der erste saure Auszug setzt zwar eine, dem Volumen nach grofse Menge unreiner Säure ab, allein sie ist sehr leicht und dabei so sehr mit fremden Materien verunreinigt, dafs man zuletzt nur wenig Säure in reinem Zustand übrig behält.

Die Rutinsäure, so dargestellt und gereinigt, ist ein schon dem blofsen Auge krystallinisch erscheinendes, blafs grüngelbes Pulver. Bei etwa 200facher Vergröfserung sieht man, dafs es aus concentrisch vereinigten Prismen besteht, die mir vierseitig und mit sehr spitz aufgesetzten Endflächen versehen zu seyn schienen.

Die Farbe ist ihr offenbar eigenthümlich, denn auch aus ihren Verbindungen mit Basen abgeschieden, wurde sie stets wieder mit derselben Farbe erhalten. Sie ist geschmacklos, aber ihre Alkohollösung reagirt auf Lackmus entschieden sauer. Beim Erhitzen an offener Luft schmilzt sie, riecht dabei ungefähr wie erhitzter Zucker und verbrennt mit Flamme. Im Oelbade erhitzt, schmilzt sie bei 180° zu einem gelben, zähen Liquidum, ohne Wasser zu verlieren. Beim Erkalten erstarrt sie

zum Theil krystallinisch. Bei 220° sublimirt sich ein kleiner Theil zu gelben Tröpfchen, bei 243° verkohlt sie.

In kaltem Wasser ist die Rutinsäure sehr wenig löslich, löslicher ist sie in heifsem. Aber die heifs gesättigte Lösung setzt beim Erkalten nichts ab, ja man kann sogar die Lösung bis zu $^1/_6$ ihres ursprünglichen Volumens abdampfen, ohne dafs sie nachher, selbst nicht nach mehreren Tagen, etwas absetzt. Erst nach viel stärkerer Concentration beginnt nach einigen Tagen die Krystallisation und geht dann nur langsam weiter. Die Lösung hat eine blafsgelbe Farbe.

In kaltem absolutem Alkohol ist sie wenig löslich. In kochendem Alkohol von 76 pC. ist sie leicht löslich. Aber auch diese Lösung setzt nichts beim Erkalten ab, was erst nach sehr starker Concentration durch Abdampfen Statt findet. Die Lösung gesteht dann zu einem Magma, in dem man nichts Krystallinisches bemerkt, wie man denn die Rutinsäure aus Alkohol nur dadurch krystallinisch erhalten kann, wenn man die Lösung vor dem Abdampfen mit etwa $^1/_8$ Wasser vermischt.

Diese Langsamkeit, womit sich die Rutinsäure aus ihren Lösungen wieder absetzt, beruht vielleicht darauf, dafs die Substanz in diesen Auflösungen eine andere Zusammensetzung hat, als in ihrem krystallisirten Zustande. Vielleicht enthält sie im letzteren 1 At. Wasser mehr, welches sich bei der Einwirkung des heifsen Lösungsmittels von ihr trennt, aber nachher bei der Krystallisation ganz allmälig wieder von ihr aufgenommen wird. Die Zusammensetzung ihrer Bleiverbindung, worin 2 Atome ausgeschiedenes Wasser durch nur 1 At. Bleioxyd vertreten werden, scheint für eine solche Erklärung dieses Verhaltens zu sprechen.

In Aether, selbst in siedendem, ist die Rutinsäure ganz unlöslich.

In verdünnter Kalilösung ist sie leicht löslich mit rothgelber Farbe; eben so in kaustischem Ammoniak, in kohlensaurem Na-

tron, in Baryt-, Strontian- und Kalkwasser. Aber auf keine Weise gelang es mir, bestimmte oder krystallisirte Verbindungen mit diesen Basen zu erhalten. An der Luft färbt sich die Lösung in Kali rasch dunkler und die Rutinsäure wird, namentlich beim Abdampfen, unter Bildung einer braunen huminartigen Substanz zerstört. Ebenso verhält sie sich in einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol. Kohlensäure, durch diese Lösung geleitet, fällt kohlensaures Kali, während reine Rutinsäure aufgelöst bleibt, wie sie denn überhaupt aus ihren Lösungen in den Alkalien, so lange sie nicht durch die Luft verändert sind, durch andere Säuren wieder unverändert abgeschieden wird, wiewohl sie sich auch hier erst ganz langsam absetzt.

Die Lösung in kaustischem Ammoniak hinterläfst beim Verdunsten reine, ammoniakfreie Rutinsäure.

Als eine Lösung von Chlorcalcium in Alkohol mit einer Alkohollösung von Rutinsäure vermischt wurde, entstand ein dunkelgrüner Niederschlag, der aber, zu verschiedenen Malen bereitet, sich so ungleich zusammengesetzt erwies, dafs er für die Elementaranalyse unanwendbar war. Kupfersalze gaben zwar Niederschläge, aber von variirender Farbe. Salpetersaures Silber bewirkte eine allmälige Zersetzung der Rutinsäure unter Reduction von Silber.

Bleioxyd war die einzige Base, mit der es mir gelang, eine bestimmte Verbindung zu erhalten. Eine Auflösung von Rutinsäure mit aufgelöstem essigsauren Bleioxyd vermischt, bildet damit einen orangegelben Niederschlag, von derselben Reinheit und Lebhaftigkeit der Farbe, wie chromsaures Bleioxyd. Zur Analyse bereitete ich mir diese Verbindung mit der Vorsicht, die mir nöthig schien, zur Vermeidung der Bildung einer gemengten basischen Verbindung und zur Vermeidung des Luftzutrittes. Ich fällte sie in einem verschliefsbaren Gefäfse, indem ich zu einer Alkohollösung von Rutinsäure eine Alkohollösung von essigsaurem Bleioxyd mischte.

Ich überzeugte mich, dafs der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen weder kohlensaures noch essigsaures Blei enthielt.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Rutinsäure, von der ein besonderer Versuch gezeigt hatte, dafs sie keinen Stickstoff enthält, geschah mit Hülfe von wohl getrocknetem, kohlensäurefreiem Sauerstoffgas.

I. 0,288 Grm. gaben 0,146 $\dot{H}$ und 0,534 $\ddot{C}$

II. 0.2705 „ „ 0,136 „ „ 0,4965 $\ddot{C}$.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	I.		II.		Berechnet nach $C^3 H^2 O^2$
C	50,34	—	50,27	—	50,04
H	5,55	—	5,54	—	5,54
O	44,11	—	44,19	—	44,42.

Die Bleiverbindung gab folgendes Resultat :

I. 0,421 Grm. rutinsaures Blei gaben 0,465 $\ddot{C}$ und 0,093 $\dot{H}$
II. 0,4005 „ „ „ „ 0,448 „ „ 0,095 „

III. 0,3465 Grm. gaben 0,2215 $Pb\ddot{S}$ = 0,163 $\dot{P}b$
IV. 0,3935 „ „ 0,2515 „ = 0,184 „

Hieraus ergiebt sich, dafs in dem Bleisalz auf 1 At. Bleioxyd eine Quantität Rutinsäure enthalten ist, die 12 At. Kohlenstoff, 6 Aeq. Wasserstoff und 6 Aeq. Sauerstoff enthält, nämlich

	I.		II.		Berechnet nach $\dot{P}b + C^{12} H^6 O^6$
C	30,20	—	30,37	—	30,34
H	2,46	—	2,63	—	2,52
O	20,32	—	19,05	—	20,19
Pb	47,02	—	47,05	—	46,94

Die mit dem Bleioxyd verbundene Säure enthält demnach 2 Aeq. Wasser weniger, als die krystallisirte Säure, deren Zusammensetzung also durch die Formel :

$$C^{12} H^8 O^8, \text{ oder : } C^{12} H^6 O^6 + 2 \dot{H}$$

ausgedrückt werden mufs.

Ueber die in den Pichurimbohnen enthaltenen fetten Bestandtheile.

von Dr. *B. Sthamer.*

Die Arbeit Marfson's *) über das feste Fett der Lorbeeren, nach welcher sich dieses, früher als Stearin beschriebene, als ein eigenthümliches Fett herausgestellt hatte, veranlafste mich, die den Lorbeeren so nahe stehenden Pichurimbohnen einer ähnlichen Untersuchung zu unterwerfen. Auch in diesen hatte Bonastre ein festes Fett gefunden und als Stearin bezeichnet, das aber, wie aus folgender, im akademischen Laboratorium zu Rostock angestellter Untersuchung hervorgehen wird, als ein eigenthümliches, dem *Laurostearin* gleich zusammengesetztes Fett betrachtet werden mufs, wofür ich den Namen *Pichurimtalg* vorschlage.

Die erste Arbeit über die Pichurimbohnen verdanken wir, so viel mir bekannt, Kobes. **). Er untersuchte beide Arten, sowohl die grofsen, wie die kleinen, und fand darin ätherisches und fettes Oel, aufserdem aber noch in den kleinen ein Fett von Talgconsistenz und dem sassafrasartigem Geruche der Bohnen. Eine spätere Untersuchung ist von Bonastre***), er beschränkte sich auf die kleine Art der Bohnen und fand darin aetherisches Oel, Harz, Gummi, Zucker, butterartiges und festes Fett, welches letztere er, wie schon oben erwähnt, als Stearin beschreibt.

Die von mir zur Untersuchung verwandten Bohnen erhielt ich unter dem Namen : Fabae pichurim majores. Es waren

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI. S. 316.

**) Berl. Jahrbuch 1800. p. 68.

***) Journ. de Pharm. Tom. XI. p. 1.

die von der äufseren Samenhülle befreiten Cotyledonen, von ungefähr 1 Zoll Länge und ½ Zoll Breite, aufsen dunkelbraun, die convexe Seite mit einer runzlichen, die concave mit einer glatten Haut bedeckt, innen braun und weifs marmorirt, von starkem, sassafrasartigem Geruch und Geschmack. Sie wurden zerstofsen und das gelbbräunliche Pulver drei bis vier Mal mit starkem kaltem Weingeist ausgezogen, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nur noch wenig gefärbt erschien. Die erhaltenen Tincturen zeigten eine rothbraune Farbe und stark sassafrasartigen Geruch, doch fand bei einer Concentration bis auf ungefähr ⅓ ihres Volumens keine Ausscheidung irgend eines festen Körpers Statt. Erst bei fortgesetzter Concentration, theils durch Destillation, theils durch Stehenlassen an der Luft in einem weiten Gefäfse, schied sich auf der Oberfläche ein in der Kälte fester, butterartiger Körper ab, während sich zugleich der Boden des Gefäfses mit einer Schicht eines rothbraunen Harzes bedeckte. Harz und Fett waren durch einen schwachen, rothbraunen, sauer reagirenden Weingeist getrennt. Der dunkelbraun gefärbte weiche Fettkuchen ward abgenommen, in Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht, filtrirt und darauf im Wasserbade bis zur vollständigen Verjagung des Alkohols erhitzt. Hierbei schied sich noch etwas Harz ab, das Fett wurde defshalb noch heifs filtrirt und stellte nun beim Erkalten eine braune, butterartige, durchaus nicht krystallinische Masse dar. Es besafs den eigenthümlichen Geruch der Bohnen im hohen Grade, reagirte sauer, löste sich leicht in Alkohol und Aether, brannte mit hellleuchtender Flamme und gab bei der trockenen Destillation Acrolein. Es ward darauf in einer Retorte mehrmals mit Wasser gekocht, um alle in Wasser löslichen Bestandtheilen, namentlich den braunen Farbstoff zu entfernen, wobei sich mit den Wasserdämpfen ein ätherisches Oel verflüchtigte; das übergehende Wasser war milchig und liefs beim Erkalten kleine Blätt-

chen von festem ätherischem Oel oder Pichurimcampher *) erkennen. Das auf diese Weise gereinigte Fett ward hierauf mit verdünnter Kalilauge gekocht, wodurch es sich sehr leicht verseifte und beim Erkalten einen zähen, braunen Seifenleim bildete. Letzterer durch Kochsalz zersetzt, lieferte eine harte, braun gefärbte Seife, aus der durch Chlorwasserstoffsäure eine braune, beim Erkalten festwerdende Säure abgeschieden wurde, die, obgleich mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, doch immer eine bräunliche Farbe behielt.

Die, wie erwähnt, mehrmals mit kaltem Weingeist ausgezogenen und dadurch zum gröfsten Theil ihres Farbstoffes, Harzes, aetherischen Oeles und butterartigen Fettes beraubten Bohnen wurden nun wiederholt mit siedendem Alkohol von 0,81 behandelt und noch heifs zwischen erwärmten Platten ausgeprefst. Aus den erkaltenden Tincturen schied sich sogleich eine grofse Menge eines schwach gelblich gefärbten, festen Fettes aus, dessen Quantität aber durch Abdestillation des Alkohols nicht wesentlich vermehrt wurde. Das so erhaltene unreine Fett ward auf ein Filter gebracht, wiederholt mit kaltem, starkem Alkohol ausgewaschen, alsdann in heifsem Alkohol gelöst und noch heifs in einem mit warmem Wasser umgebenen Trichter filtrirt. Beim Erkalten schied sich das Fett sogleich wieder aus und stellte abfiltrirt, ausgewaschen und durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet, fast ganz weifse, seidenglänzende Nadeln dar, die aber noch, wenn gleich nur im schwachen Grade, den sassafrasartigen Geruch der Bohnen besafsen. Es wurde defshalb noch mehrmals aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt, und lieferte so reinen Pichurimtalg in der Form blendend weifser, durchaus geruchloser Nadeln.

---

*) Mit der Untersuchung dieses festen und flüssigen ätherischen Oeles beschäftigt, hoffe ich bald etwas Näheres darüber mittheilen zu können.

Pichurimtalgsäure. — Zur Darstellung dieser Säure wurde nach obiger Weise gereinigter Pichurimtalg mit starker Kalilauge gekocht, bis es sich verseift und einen klaren Seifenleim gebildet hatte, was sehr leicht von Statten ging.

Die im Wasser und Alkohol leicht lösliche Seife ward alsdann zur Entfernung des überschüssigen Kali's wiederholt mit Kochsalz ausgesalzen, die weifse, harte, brüchige Natronseife in Wasser gelöst und zu der kochenden Lösung so lange Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, bis sie vollkommen sauer reagirte und sich die Pichurimtalgsäure als ein farbloses, beim Erkalten zu einer weifsen, krystallinischen Masse erstarrendes Oel abgeschieden hatte. Durch wiederholtes Schmelzen mit destillirtem Wasser von aller anhängenden Chlorwasserstoffsäure befreit und durch häufiges Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol gereinigt, ward ein Theil derselben zur Prüfung auf Oelsäure mit Bleioxyd digerirt und die entstandene Bleiseife mit kaltem Aether behandelt. Letzterer abfiltrirt, hinterliefs keinen Rückstand und bewies dadurch die Abwesenheit der Oelsäure, da das ölsaure Bleioxyd leicht löslich in kaltem Aether.

Die Pichurimtalgsäure löst sich sehr leicht in starkem Alkohol und Aether, kann aber nicht darans krystallisirt erhalten werden, wohl aber aus schwachem heifsem Alkohol; beim Erkalten desselben krystallisirt sie in büschelförmig vereinigten, schneeweifsen, seidenglänzenden Nadeln. Die alkoholische Lösung reagirt deutlich sauer. Sie schmilzt etwas niedriger wie der Talg bei 43° C. und gesteht beim Erkalten zu einer krytallinischen, beinahe durchscheinenden, brüchigen Masse.

Die so erhaltene Säure ist das Hydrat, die wasserfreie besitzt nach der Analyse des Silbersalzes folgende Zusammensetzung :

24 Aeq.	Kohlenstoff	= 1820,49	—	75,61
23 „	Wasserstoff	= 286,99	—	11,92
3 „	Sauerstoff	= 300,00	—	12,47
		2407,48	—	100,00.

Die Zusammensetzung der Säure im Hydratzustande, wie sie aus ihren Verbindungen abgeschieden wird, wurde in folgenden Elementaranalysen gefunden :

I. 0,2435 Grm. Säurehydrat gaben 0,637 Kohlensäure und 0,261 Wasser.

II. 0,319 Grm. Säurehydrat gaben 0,837 Kohlensäure und 0,343 Wasser.

III. 0,286 Grm. Säurehydrat gaben 0,750 Kohlensäure und 0,309 Wasser.

IV. 0,271 Grm. Säurehydrat gaben 0,710 Kohlensäure und 0,289 Wasser.

In 100 Theilen giebt diefs :

	I.		II.		III.		IV.
Kohlenstoff =	71,93	—	72,15	—	72,11	—	72,04
Wasserstoff =	11,91	—	11,95	—	12,00	—	11,85
Sauerstoff =	16,16	—	15,90	—	15,89	—	16,11
	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

				berechnet :		gefunden :
24 Aeq. Kohlenstoff	=	1820,49	—	72,24	—	72,06
24 „ Wasserstoff	=	299,47	—	11,88	—	11,93
4 „ Sauerstoff	=	400,00	—	15,88	—	16,01
		2519,96	—	100,00	—	100,00.

Die Säure enthält also im Hydratzustande ein Atom Wasser, das in den Salzen durch ein Aequivalent Basis vertreten wird.

Pichurimtalgsaures Natron. — Es wird erhalten, wenn man zu einer concentrirten kochenden Auflösung von reinem kohlensaurem Natron Pichurimtalgsäure setzt, doch so, dafs kohlensaures Natron im Ueberschufs vorhanden. Die Kohlensäure wird unter Aufbraufsen ausgetrieben und man erhält eine klare Auflösung, die man im Wasserbade zur staubigen Trockne abdampft. Durch Behandlung der feinzerriebenen, trockenen Masse mit

kochendem, absolutem Alkohol erhält man eine klare Auflösung des pichurimtalgsauren Natrons, während das überschüssige kohlensaure Natron ungelöst zurückbleibt. Die heifse Auflösung gesteht beim Erkalten sogleich zu einer weifsen, undurchsichtigen Gallerte und hinterläfst im Wasserbade zur Trockne verdampft ein weifses Pulver, das sich leicht in Alkohol und Wasser löst, aber aus keinem krystallisirt erhalten werden kann.

Durch doppelte Zersetzung lassens ich mehrere pichurimtalgsaure Salze daraus darstellen.

Pichurimtalgsaures Silberoxyd. — Es ist gut ausgewaschen und getrocknet ein weifses, dem Licht ausgesetzt eine röthliche Farbe annehmendes Pulver, das sich sehr leicht in Ammoniak löst. Es wurde erhalten durch Zersetzung einer schwach alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit einer vollkommen neutralen Auflösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd. Der Niederschlag ist weifs, höchst voluminös und setzt sich schwer ab.

Von dem bei 100° C. getrockneten Salze gaben :

I. 0,2575 Grm. 0,0905 metallisches Silber, entsprechend 0,0972 Silberoxyd.

II. 0,4835 Grm. 0,1705 metallisches Silber, entsprechend 0,18312 Silberoxyd.

III. 0,5410 Grm. 0,190 metallisches Silber, entsprechend 0,2040 Silberoxyd.

Diefs giebt als Atomgewicht und Procentgehalt an Silberoxyd und Säure :

	Atomgewicht.		Silberoxyd.		Säure.
I.	2393,99	—	37,75	—	62,25
II.	2381,08	—	37,85	—	62,15
III.	2397,99	—	37,70	—	62,30

Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben :

I. 0,408 Grm. Silbersalz 0,698 Kohlensäure und 0,280 Wasser.

II. 0,339 Grm. Silbersalz 0,579 Kohlensäure und 0,224 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

		I.		II.
Kohlenstoff	=	47,04	—	46,97
Wasserstoff	=	7,62	—	7,34
Sauerstoff	=	7,57	—	7,92
Silberoxyd	=	37,77	—	37,77
		100,00	—	100,00

Hieraus ergiebt sich für das Silbersalz die Formel :

$$C_{24}\ H_{23}\ O_3 + AgO$$

in 100 Theilen

24 Aeq.	Kohlenstoff	=	1820,49	=	47,17
23 „	Wasserstoff	=	286,99	=	7,44
3 „	Sauerstoff	=	300,00	=	7,78
1 „	Silberoxyd	=	1451,60	=	37,61
			3859,08	=	100,00.

Pichurimtalg. Die Methode der Darstellung ist oben erwähnt worden; versucht man ihn durch Pressen des erwärmten Pulvers zwischen heifsen Platten oder durch Auskochen mit Wasser auszuziehen, so gelangt man zu keinem genügenden Resultate. Im erstern Falle erhält man gar kein Fett, blofs der Prefsbeutel wird etwas fettig; im andern Falle hindert die schleimige, gelatinöse Beschaffenheit der Abkochung ebenfalls eine vollkommene Ablagerung des Fettes auf der Oberfläche. Am zweckmäfsigsten verfährt man daher, die gepulverten Bohnen zuerst zur Entfernung des butterartigen Fettes, Harzes und Farbstoffes mit kaltem Alkohol zu behandeln und dann das feste Fett durch heifsen Alkohol auszuziehen. Der Pichurimtalg ist fast unlöslich in starkem, kaltem Alkohol, schwerlöslich in kaltem absolutem; leichtlöslich dagegen in kaltem Aether. Auch in heifsem Alkohol löst er sich sehr leicht, beim Erkalten fast voll-

kommen wieder in kleinen, häufig stern- und baumartig gruppirten Nadeln herauskrystallisirend. Aus Aether krystallisirt er seiner Leichtlöslichkeit wegen schwierig, doch tritt die Krystallisation sogleich ein, wenn man der ätherischen Lösung etwas Alkohol hinzufügt. Beim langsamen Verdunsten des Aethers erhält man ihn in schönen, häufig büschelförmig vereinigten Nadeln. Er schmilzt bei 45° — 46° C. und erstarrt bei 23° C. Beim Erstarren bilden sich in der geschmolzenen Masse zuerst nach und nach kleine scheibenförmige, mit concaver Oberfläche versehene weifse Körper, bis diese bei zunehmender Abkühlung scheinbar zusammenfliefsen. Das Ganze bildet alsdann eine weifse, stearinartige Masse, mit unebener, durch lauter kleine Vertiefungen entstandener Oberfläche. Betrachtet man aber diese kleinen Vertiefungen mit der Loupe, so sieht man, dafs sie aus concentrisch geordneten, von dem tiefsten Punkte ausgehenden Nadeln bestehen. Der geschmolzene Talg ist brüchig, zerreiblich, geruchlos und verbrennt mit hellleuchtender Flamme. Bei der trocknen Destillation liefert er Acrolein, aber keine Fettsäure, er enthält also keine Oelsäure, wohl aber Glycerin. Letzteres wurde noch durch Digestion des Talges mit basisch essigsaurem Bleioxyd und Wasser, Entfernung des überschüssigen Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats nachgewiesen. Es blieb ein gelber, süfser Syrup zurück, der alle Eigenschaften des Glycerins zeigte.

Mit Kupferoxyd verbrannt gaben :

I. 0,3373 Grm. Pichurimtalg 0,9095 Kohlensäure und 0,350 Wasser.

II. 0,387 Grm. Pichurimtalg 1,04 Kohlensäure und 0,399 Wasser.

III. 0,161 Grm. Pichurimtalg 0,433 Kohlensäure und 0,165 Wasser.

IV. 0,399 Grm. Pichurimtalg 1,075 Kohlensäure und 0,405 Wasser.

V, 0,210 Grm. Pichurimtalg 0,565 Kohlensäure und 0,211 Wasser.

In 100 Theilen entspricht diefs :

	I.		II.		III.		IV.		V.
Kohlenstoff	74,15	—	73,88	—	73,96	—	74,07	—	73,98
Wasserstoff	11,53	—	11,45	—	11,39	—	11,28	—	11,16
Sauerstoff	14,32	—	14,67	—	14,65	—	14,65	—	14,86
	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00

Legen wir hierbei für die Zusammensetzung des Glycerins die Formel zu Grunde, die zuerst von Stenhouse bei dem Palmitin angenommen wurde, und für die Berzelius den Namen *Lipyloxyd* *) vorgeschlagen hat, indem er annimmt, dafs diefs die eigentliche Zusammensetzung der Base in den Fetten sey, nämlich $C_3 H_2 O$, so gelangen wir zu folgender mit der Analyse des Pichurimtalges übereinstimmender Formel :

1 At. Pichurimtalgsäure	=	$C_{24} H_{23} O_3$
1 At. Lipyloxyd	=	$C_3 H_2 O$
1 At. Pichurimtalg	=	$C_{27} H_{25} O_4$

Der nach dieser Formel berechnete Procentgehalt stimmt mit der Analyse des Talges ziemlich nahe überein.

			berechnet :			gefunden :
27 Aeq. Kohlenstoff	=	2048,05	=	74,20	—	74,01
25 „ Wasserstoff	=	311,95	=	11,30	—	11,36
4 „ Sauerstoff	=	400,00	=	14,50	—	14,63
		2760,00		100,00		100,00.

Vergleicht man mit dieser Zusammensetzung die Formel, die Marfson für das feste Fett der Lorbeeren, des Laurostearin = $C_{27} H_{25} O_4$ aufgestellt hat, so ergiebt sich, dafs beide Fettarten identisch sind. Auch in ihren Eigenschaften stimmen beide überein, und wenn der Schmelzpunkt um 1° differirt, so ist diefs wohl nur ein Beobachtungsfehler; so wie das für die

*) Berzelius Jahresbericht. Jahrg. 23. p. 405.

Pichurimtalgsäure gefundene etwas niedrigere Atomgewicht wohl nur darin seinen Grund hat, dafs das Silbersalz nicht hinlänglich ausgewaschen. Das einzig Abweichende ist wohl nur die Angabe Marfsons, dafs die Laurostearinsäure nicht aus schwachem heifsem Alkohol krystallisire, während bei der Pichurimtalgsäure stets beim Erkalten der Lösung eine reichliche Krystallisation wahrgenommen wurde.

Die Säuren des Cocosnufsöls;

von Dr. *H. Fehling.*

Das Cocosnufsöl ist neuerdings, so wie auch das Palmöl, ein so bedeutender und allgemein verbreiteter Handelsartikel geworden, dafs man es jetzt an sehr vielen Orten zur Lichter- und Seifenfabrikation verwendet.

Vor einigen Jahren hat Bromeis*) aus dem festen Fett eine bei 35° schmelzende Fettsäure abgeschieden, die Cocinsäure; mein Zweck war zuerst, bei der Darstellung dieser Säure auch die flüchtigen Säuren zu untersuchen, welche diesem Fett einen so besonders characteristischen Geruch verleihen. Im Laufe der Untersuchung zeigte sich nun, dafs sich zwei flüchtige Säuren, die Capronsäure und die Caprylsäure im Cocosnufsöl vorfinden, von denen besonders die erstere, in geringerer Menge als die zweite vorhanden, den eigenthümlichen Geruch des Oels zeigte. Beide Säuren sind schon untersucht, erstere ward von Chevreul aus der Kuhbutter abgeschieden, letztere ward von Lerch**) auch in der Butter gefunden; unsere Kenntnifs dieser

*) Diese Annal. Bd. XXXV. S. 277.

**) Diese Annal. Bd. XXXXIX S. 213.

beiden Säuren und ihrer Verbindungen ist aber nicht so vollkommen, dafs ich die Mittheilung der nachfolgenden Beobachtungen für zwecklos halte.

Die Natron- und Kaliverbindungen der Capryl- und Capronsäure krystallisiren nicht, die Barytverbindungen lassen sich, wegen ihrer ungleichen Löslichkeit am leichtesten von einander scheiden, diese wurden defshalb auch zuerst untersucht.

Zur Verseifung des Cocosnufsöls ist es nöthig, dafs die Lauge ziemlich concentrirt ist; ich habe Lauge, welche Margarin und andere Fette leicht verseifen, zwölf Stunden lang unter Ersetzung des verdampften Wassers mit Cocosnufsöl kochen lassen, nach dieser Zeit war verhältnifsmäfsig nur wenig Seife gebildet, obgleich ein grofser Ueberschufs von Natron in der Lauge war; nach meinen Versuchen verseift eine Natronlauge von beiläufig 1,12 specifischem Gewicht, das Fett leicht, so dafs ich 10 Pfund Fett in einer Stunde verseifen konnte; die Seife löste sich vollkommen klar in Wasser, es blieben keine Fetttropfen zurück.

Diese Seife ward dann in der Blase mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und sogleich destillirt. Um ein an Fettsäuren nicht zu armes Destillat zu erhalten, mufs die Destillation etwas rasch gehen. Das Destillat ward mit Barytwasser neutralisirt und eingedampft, bis die Masse beim Erkalten Krystalle von caprylsaurem Baryt absetzt, welche durch wiederholtes Auflösen gereinigt werden.

Caprylsäure

$$= C_{16}\ H_{15}\ O_3,\ HO$$

Man erhält diese Säure durch Zersetzung des reinen Barytsalzes mit verdünnter Säure. Die auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmende Fettsäure ward abgenommen, mit etwas Wasser gewaschen und dann für sich destillirt, wobei zuletzt ein geringer brauner Rückstand in der Retorte bleibt. Das Destillat ist

durchaus farblos, unter + 12° fest, von schwachem, nicht angenehmen Geruch, der sich stärker beim Erwärmen zeigt und dann stark an den Geruch der Fettsäure (Acidum sebacicum) erinnert. Die Säure schmilzt bei 14 — 15°, beim langsamen Erkalten zeigen sich in der Flüssigkeit Blätter, ähnlich dem Cholesterin. Die Säure siedet bei 236°, doch steigt der Siedpunkt, während der gröfste Theil der Säure überdestillirt, bis auf 238°, zuletzt auf 240°. Sie löst sich schwierig in Wasser; 100 Theile lösen bis 100° erwärmt 0,25 Theile; nicht völlig unter + 10° scheidet sich fast Alles wieder krystallinisch ab; in Aether und Alkohol ist die Säure in jedem Verhältnifs löslich; das specifische Gewicht derselben = 0,911 bei 20°; ihre Zusammensetzung = C_{16} H_{16} O_4.

I.	0,329	Säure	bei	238°	destillirt	gab.	0,797	CO_2	u.	0,331 HO
II.	0,314	»	»	»	»	»	0,765	»	»	0,318 »
III.	0,318	»	»	»	»	»	0,773	»	»	0,321 »
VI.	0,326	»	»	248	»	»	0,793	»	»	0,333 »
V.	0,334	»	»	»	»	»	0,805	»	»	0,339 »

Gefunden in 100 Theilen :

	I.		II.		III.		IV.		V.
C	66,61	—	66,98	—	66,84	—	66,90	—	66,27
H	11,17	—	11,25	—	11,21	—	11,34	—	11,27
O	22,22	—	21,77	—	21,95	—	21,76	—	22,46
	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00.

Berechnet in 100 Theilen :

C_{16}	1213,7	—	66,92
H_{16}	199,7	—	11,01
O_4	400,0	—	22,07
	1813,4	—	100,00.

Der Säuredampf reizt die Augen stark; sein specifisches Gewicht ward = 5,31 gefunden.

Der Ballon mit Luft = 80,124 Grm.

Barometer 330‴

Thermometer 17°.

Ballon mit Dampf = 80,942 Grm.

Temperatur desselben 270°.

Rauminhalt des Ballons 369 Cb. Ct.

Danach wiegt 1 Liter Dampf bei 0° und 336‴ = 6,907 Grm., also ist das specifische Gewicht = 5,31.

Nach der procentischen Zusammensetzung sind also 4 Vol. Gas = 1 Aequivalent :

16	Vol.	C	13,27
32	»	H	2,20
4	»	O	4,42
			19,89

$$\frac{19{,}89}{4} = 4{,}97.$$

Das gefundene Gewicht des Dampfes ist meist immer etwas gröfser als das berechnete, diefs rührt hier mit daher, dafs ein Theil der Säure bei der hohen Temperatur sich etwas zersetzt, denn die zurückbleibende Flüssigkeit ist schwach bräunlich gefärbt, aber vollkommen klar.

Caprylsaurer Baryt.

Dieses Salz ist schon von **Leroh** untersucht, ich fand dieselben Resultate, wie er. Das Salz ist weifs, aufserordentlich voluminös, schwierig in Wasser löslich, 100 Theile lösen bei 10° nur 0,79 Thl. Salz, bei 100° nahezu 2 Theile, nach dem Trocknen zeigt das Salz Fettglanz. Es ist in Alkohol und Aether vollkommen unlöslich.

I. 0,495 Salz *) gaben 0,818 CO_2 und 0,322 HO.

0,352 » » 0,194 SO_3, BaO.

---

*) Die Verbrennung ward mit chromsaurem Blei ausgeführt; bei besondern Versuchen, wo ich kohlensauren Baryt in einem Verbrennungs-

II. 0,494 Grm. Salz gaben 0,810 CO_2 und 0,324 HO.
0,400 " " " 0,220 SO_3, BaO.
III. 0,478 " " " 0,787 CO_2 und 0,316 HO.
0,366 " " " 0,200 SO_3, BaO.

	Berechnet in 100 Thl. :		Gefunden I.	II.	III.
C_{16}	1213,7	45,66	45,44	45,12	45,28
H_{15}	187,2	7,24	7,22	7,29	7,34
O_3	300,0	11,10	11,17	11,50	11,52
BaO	956,9	36,00	36,17	36,09	35,86
	2657,8	100,00	100,00	100,00	100,00.

Caprylsaures Aethyloxyd.

Die Capylsäure läfst sich leicht wie die Buttersäure ätherificiren, man löst 1 Theil Säure in 1 Theil Alkohol und setzt ½ Theil Schwefelsäurehydrat hinzu, die Flüssigkeit wird sogleich trübe, und nach einigen Secunden scheidet der Aether sich schon ab. Durch Waschen mit Wasser ward die Säure entfernt und durch Chlorcalcium das letzte Wasser fortgenommen. Der Aether ist dann farblos, flüssig, von angenehmen Ananas ähnlichem Geruch, leichter als Wasser, sein specifisches Gewicht = 0,8738 bei 15°, er siedet bei 214°, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, kaum in Wasser. Er ward mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt.

I. 0,316 Grm. Aether gaben 0,806 CO_2 und 0,337 Wasser.
II. 0,320 " " " 0,810 " " 0,342 HO.
III. 0,304 " bei 214° destillirter Aether gab 0,773 CO_2 und 0,324 HO.

---

rohr mit chromsaurem Bleioxyd erhitzte und die Kohlensäure im Kaliapparat auffing, hatte ich mich überzeugt, dafs nur Spuren Kohlensäure so zurückbleiben.

	Gefunden I.		II.		III.
C	70,13	—	69,61	—	69,92
H	11,84	—	11,88	—	11,84
O	18,03	—	18,51	—	18,24
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Die Formel :

$$C_{16} H_{15} O_3 + C_4 H_5 O$$

giebt

			in 100 Thl. :
C_{20}	1517,1	—	70,01
H_{20}	249,6	—	11,54
O_4	400,0	—	18,45
	2166,7.		100,00.

Das specifische Gewicht des Aetherdampfes ward nach der gewöhnlichen Methode ermittelt.

Der Ballon mit Luft wog 58,286 Grm.
» » » Dampf » 59,322 »
Barometer vor und nach dem Versuch 330°.
Thermometer vor dem Versuch 18°.
» nach » » 246°.
Inhalt des Ballons 356 Cb Ct.
Ein Liter Dampf bei 0° und 336‴ = 7,381.
Das specifische Gewicht desselben ist also = 6,100.
Die Rechnung giebt 5,937 Grm., wonach

$$C_{20} H_{20} O_4$$

sich zu 4 Volum verdichtet haben.

20	Vol.	C	16,58
40	»	H	2,75
4	»	O	4,42
			23,75

$$\frac{23,75}{4} = 5,937.$$

Caprylsaures Methyloxyd.

Es bildet sich eben so leicht wie die Aethylverbindung und ward ähnlich dargestellt. Der Geruch dieser Verbindung ist sehr stark aromatisch, erinnert an Holzgeist zugleich. Sonst verhält es sich dem caprylsauren Aether ähnlich. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit = 0,882 Grm.

I. 0,315 Grm. gaben 0,785 CO_2 und 0,323 HO.
II. 0,317 „ „ 0,788 „ „ 0,327 „
III. 0,317 „ „ 0,787 „ „ 0,326 „

	I.		II.		III.
C	68,52	—	68,35	—	68,26
H	11,39	—	11,46	—	11,42
O	20,09	—	20,29	—	20,32

$$C_{16} H_{15} O_3 + C_2 H_3 O =$$

C_{18}	1365,4	—	68,60
H_{18}	224,6	—	11,28
O_4	400,0	—	20,12
	1990,0	—	100,00.

Das specifische Gewicht des Dampfes ward aus folgenden Daten berechnet :

Der Ballon mit Luft = 38,976 Grm.
Barometer 327‴.
Thermometer 17°.
Ballon mit Dampf = 39,527 Grm.
Temperatur desselben 244°.
Inhalt des Ballons 223 Cb Ct.
Gewicht 1 Litres Dampf = 7,117.
Specifisches Gewicht desselben 5,48.
Berechnetes specifisches Gewicht = 5,45.

18	Vol.	C	14,93
36	„	H	2,47
4	„	O	4,42
			21,82

$$\frac{21,82}{4} = 5,45.$$

Capronsäure.

Aus der Mutterlauge des caprylsauren Baryts krystallisirt beim Stehen an der Luft ein Salz in warzenförmigen, zum Theil wawellitartigen Gruppen, welches in kochendem Wasser sich leicht löst, dieses Salz ist capronsaurer Baryt; durch Säure wird die Capronsäure abgeschieden. Diese Säure ist schon von Chevreul, später von Lerch untersucht; mit letzterem übereinstimmend, fand ich ihre Zusammensetzung ;

$$= C_{12} H_{12} O_4 .$$

I. 0,324 Grm. nicht destillirter Säure gaben 0,731 CO_2 und 0,304 HO.

II. 0,326 Grm. bei 206° destillirter Säure gaben 0,738 CO_2 und 0,306 HO.

III. 0,313 Grm. bei 206° destillirter Säure gaben 0,709 CO_2 und 0,297 HO.

IV. 0,310 Grm. bei 210° destillirter Säure gaben 0,704 CO_2 und 0,292 HO.

	berechn. in 100 Th.		I.	II.	III.	IV.
C_{12}	910,25	— 62,32	62,03 —	62,25 —	62,28 —	62,44
H_{12}	149,75	— 10,26	10,43 —	10,44 —	10,54 —	10,46
O_4	400,00	— 27,42	27,54 —	27,31 —	27,28 —	27,10
	1460,00	100,00.	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Säure zeigt einen eigenthümlichen Geruch, der unangenehmer ist, als der der Caprylsäure, er erinnert stärker als dieser an den Geruch des Cocosnufsöls.

Die Säure hat ein specifisches Gewicht = 0,9305 bis 0,9315, im Mittel 0,931 bei 15°. Sie kommt bei 202° in's Sieden, der Siedpunkt steigt bald bis 206° und 209°, und bei dieser Temperatur geht bei Weitem der gröfste Theil der Säure über, einen dunkel gefärbten Rückstand in geringer Menge hinterlassend. Sie fängt schon über 150° an sich zu färben. Das specifische Gewicht des Dampfes = 4,26.

Ballon mit Luft = 59,118.

Barometer 324‴.

Temperatur der Luft 15°.

Ballon mit Dampf 59,741.

Temperatur 252°.

Barometerstand 323‴.

Rauminhalt des Ballons 389 Cb Ct.

Hiernach wiegt 1 Liter Dampf 5,546.

Die Rechnung giebt für das specifische Gewicht 4,005 :

12	Vol.	C	9,95
24	»	H	1,65
4	»	O	4,42
			16,02

$$\frac{16,02}{4} = 4,005.$$

Capronsaurer Baryt.

Dieses Salz fand ich mit Lerch übereinstimmend

$$= C_{12}\ H_{11}\ O_3,\ BaO.$$

I.	0,322 Grm.	Salz	gaben	0,201	SO_3,	BaO.
II.	0,329	»	»	0,207	»	»
III.	0,320	»	»	0,200	»	»
	0,471	»	»	0,669 CO_2 und 0,261 HO beim Verbrennen mit chromsaurem Blei.		

	berechn.	in 100 Thl. :	gefunden		
C_{12}	910,25	39,50	39,06		
H_{11}	137,27	5,95	6,15		
O_3	300,00	13,03	13,83		
Ba O	956,88	41,52	40,96	41,29	41,01
	2304,40	100,00	100,00.		

Capronsaures Aethyloxyd und Methyloxyd.

Die Capronsäure verbindet sich leicht mit Aethyloxyd, so wie mit Methyloxyd, wenn man sie in ihrem gleichen Gewicht Alkohol

oder Holzgeist löst und $^1/_2$ Theil Schwefelsäure zusetzt; doch geht die Bildung beim Erwärmen erst vollständig vor sich. Durch Auswaschen und Trocknen über Chlorcalcium erhält man die Verbindungen rein. Beide Verbindungen riechen den entsprechenden caprylsauren Salzen ähnlich, doch zeigt sich nebenbei ein unangenehmer Geruch. Die Aethylverbindung

$$= C_{12}\ H_{11}\ O_3 + C_4\ H_5\ O.$$

0,300 Aether gab 0,724 CO_2 und 0,303 HO.

			gefunden I.
C_{16}	1213,7	66,92	66,36
H_{16}	199,7	11,01	11,22
O_4	400,0	22,07	22,42
	1813,4	100,00	100,00.

Das specifische Gewicht des Aethers bei 18° = 0,882. Der Aether siedet bei 162° *), das specifische Gewicht seines Dampfes fand ich = 4,965, wonach also 1 Atom 4 Volumen enthält; hiernach berechnet sich das specifische Gewicht zu

16 Vol.	C	13,27
32 „	H	2,20
4 „	O	4,42
		19,89

$$\frac{19{,}89}{4} = 4{,}97.$$

Es ward gefunden :

Gewicht des Ballons mit Luft = 43,752.

Barometer 326‴. Temp. der Luft = 14°.

Ballon mit Dampf 44,262.

---

*) Lerch bestimmt den Siedpunkt zu 120°, ich mufs um so mehr glauben, dafs diefs ein Druckfehler ist, denn hiernach läge der Siedpunkt des Aethers fast 90° niedriger, als der des Säurehydrats, während nach Kopp (diese Annal. Bd. XLI S. 88) die Differenz im Mittel meist 45° beträgt, was auch nach meinem Versuch ziemlich zutrifft, 202° — 166 = 36°.

Temperatur des Dampfes 220°.
Rauminhalt des Ballons 226 Cb Ct.
Hiernach 1 Liter Dampf = 6,449 *).

Hiernach hat also das capronsaure Aethyloxyd gleiche Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht mit der Caprylsäure, überdiefs haben beide gleiche Dichtigkeit in Dampfform, während das specifische Gewicht beider, also auch das Atomvolum und ihr Siedpunkt, sehr verschieden ist. Es lassen sich bei diesen flüchtigen Säuren, deren specifisches Gewicht in Dampfform sich bestimmen läfst, noch mehrere Isomerien aufführen.

		Specifisches Gewicht	Atomgew.	Atomv.	Siedpkt.	Specifisches Gew. des Dampf
Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$	0,963	1106,6	1149	164° Pel.	3,10
Essigäther	$C_8 H_8 O_4$	0,89	1106,6	1243	74° Lieb.	3,06
Capronsäure	$C_{12} H_{12} O_4$	0,931	1460,0	1568	202°	4,04
Butters. Aeth.**)	$C_{12} H_{12} O_4$	—	1460,0	—	110° Pel.	4,2
Caprylsäure	$C_{16} H_{16} O_4$	0,911	1813,4	1990	238°	5,3
Caprons. Aether	$C_{16} H_{16} O_4$	0,882	—	2056	166°	4,9.

Diese Reihe läfst sich wohl noch weiter fortsetzen, da dasselbe Verhalten auch wohl zwischen dem caprylsauren Aethyloxyd und der Caprinsäure (nach Lerch = $C_{20} H_{20} O_4$) Statt finden würde.

Nach Kopp steigt nun der Siedpunkt einer Verbindung um beiläufig 19°, so oft ($C_2 H_2$) zum Radical hinzutritt; diese Er-

---

*) Es waren nahe 3 Cb Ct Luft von 0° im Ballon zurückgeblieben, sonst würde das specifische Gewicht des Dampfes etwas höher ausgefallen seyn; da dieser Unterschied noch innerhalb die Gränze der Beobachtungsfehler fallen würde, so ward in der Rechnung die Luft nicht beachtet.

**) Ich konnte nirgends eine Angabe über das specifische Gewicht des Buttersäureäthers finden.

fahrung findet sich auch hier, bei den Körpern von gleichartiger Zusammensetzung, bestätigt.

Buttersäure = C_8 H_8 O_4 siedet nach Pelouze bei 164°.

Capronsäure = C_8 H_8 O_4 + 2 (C_2 H_2) siedet bei 164 + 2.19 = 202°.

Caprylsäure = C_8 H_8 O_4 + 4 (C_2 H_2) siedet bei 236°; 164 + 4.19 = 240°.

Essigäther = C_8 H_8 O_4, Siedpunkt 74°.

Buttersäure-Aether = C_8 H_8 O_4 + 2 (C_2 H_2), Siedpunkt 110° = 74 + 2.19 = 112°.

Capronsaurer Aether = C_8 H_8 O_4 + 4 (C_2 H_2), Siedpunkt 166° = 74 + 4.19 = 152°.

Caprylsaurer Aether = C_8 H_8 O_4 + 6 (C_2 H_2), Siedpunkt 214° = 74 + 6.19 = 188°.

Man sieht also, dafs dieses Verhältnifs zwischen der Zusammensetzung und dem Siedpunkt wohl bei gleichartig zusammengesetzten Körpern, wie die der Säurehydrate z. B., Statt finden, aber nicht zwischen isomeren Körpern von ungleichartiger Zusammensetzung, wie zwischen Säurehydraten und Aetherarten. Zwischen dem Atomvolum und dem Siedpunkt läfst sich auch wohl eine Beziehung auffinden, wenn erst eine hinlängliche Anzahl Erfahrungen vorliegen; so ist das Volum des Essigäthers um 94° gröfser, sein Siedpunkt um 90° niedriger, als diefs bei der isomeren Buttersäure der Fall ist; das Atomvolum des capronsauren Aethers ist um 66° gröfser, sein Siedpunkt um 72° niedriger als bei der isomeren Caprylsäure.

Das capronsaure Methyloxyd hat ein specifisches Gewicht = 0,8977 bei 18°. Seine Zusammensetzung

$$= C_{12}\ H_{11}\ O_3 + C_2\ H_3\ O.$$

0,312 Grm. capronsaures Methyloxyd gaben 0,731 CO_2 und 0,304 HO.

	berechnet				gefunden
C_{14}	1062,0	—	64,88	—	64,42
H_{14}	174,7	—	10,67	—	10,82
O_4	400,0	—	24,45	—	24,76
	1636,7.				100,00.

Der Siedpunkt der Flüssigkeit liegt bei 150°.

Das specifische Gewicht des Dampfes ward = 4,623 gefunden.

Der Ballon mit Luft 57,175.

Temperatur und Druck 20° und 320'''.

Ballon mit Dampf 57,961.

Temperatur desselben 225°.

Rauminhalt des Ballons 389 Cb Ct.

1 Liter Dampf also = 6,006.

Die Rechnung giebt das specifische Gewicht dieser Verbindung = 4,49 :

14	Vol.	C	11,61
28	»	H	1,92
4	»	O	4,42
			17,95

$$\frac{17,95}{4} = 4,49.$$

Ueber die Titansäure;

von *H. Rose.*

Zweiter Theil.

Verhandlungen der Königl. Preufs. Akademie der Wissenschaften in Berlin.)

(Fortsetzung).

Dieser zweite Theil handelt von den wichtigsten der in der Natur vorkommenden titansäurehaltigen Mineralien.

1) *Titaneisen.*

Das Titaneisen ist in sofern wichtig, als es so häufig in der Natur vorkommt. Es ist zwar vielfältig auch schon in früherer Zeit untersucht worden, aber mit dem verschiedensten Erfolge, da man sich nur fehlerhafter Methoden bediente, um die Titansäure von den Oxyden des Eisens zu trennen. Indessen auch in spätern Zeiten, nachdem man zuverlässigere Scheidungsmethoden gefunden hatte, gegen welche sich nichts einwenden läfst, haben die Analysen eines Titaneisens von demselben Fundorte verschiedenen Chemikern sehr verschiedene Resultate gegeben. Mosander, v. Kobell und der Verfasser haben das Titaneisen von Egersund in Norwegen untersucht, und obgleich die Resultate der Analysen der ersten beiden Chemiker unter einander ziemlich übereinstimmen, so weicht das der Analyse des Verfassers bedeutend davon ab, wie diefs aus folgender Zusammenstellung sich ergiebt:

	Mosander.				
	I.		II.		III.
Titansäure	39,04	—	42,57	—	41,08
Eisenoxyd	29,16	—	23,21	—	25,95
Eisenoxydul	27,23	—	29,27	—	29,04
Manganoxydul . . .	0,21		—		—
Ceroxyd und Yttererde	—		—		0,58
Talkerde	2,30	—	1,22	—	1,94
Chromoxyd	0,12	—	0,33	—	—
Kieselerde	0,31	—	1,65	—	0,07
	99,33	—	98,75	—	99,13.

	v. Kobell		H. Rose
Titansäure	43,24	—	43,73
Eisenoxyd	28,66	—	42,70
Eisenoxydul	27,91	—	13,57
	99,81	—	100,00.

Die gröfsere Uebereinstimmung zwischen den Resultaten von Mosander und v. Kobell scheint zwar für die Richtigkeit derselben zu sprechen. Wenn man indessen der Beschreibung der Untersuchung des Verfassers einige Aufmerksamkeit schenkt, so mufs man sich überzeugen, dafs bei derselben kein wesentlicher Fehler vorgefallen seyn kann. Der Verfasser hatte nämlich bei einer früheren Untersuchung so viel Eisenoxyd erhalten, dafs dasselbe 40,91 pC. metallischen Eisens entspricht; bei einer spätern Untersuchung bestimmte er den Eisengehalt gar nicht direct, sondern auf eine indirecte Weise den Gehalt an Eisenoxyd und Eisenoxydul. Berechnet man aber aus beiden den Gehalt des metallischen Eisens, so erhält man 40,09 pC., was gewifs nahe übereinstimmt, wenn man bedenkt, wie unsicher oft indirecte Bestimmungen ausfallen. — Aber ein ganz ähnlicher Eisengehalt ergiebt sich aus den Analysen von Mosander und von v. Kobell. Die Menge des Eisens in der Analyse des Letzteren beträgt 41,42 pC., und die in den drei Analysen von Mosander 41,24; 39,09 und 40,40 pC.

Diese Betrachtungen führten mich schon vor sehr langer Zeit zu der Ansicht, dafs im Titaneisen vielleicht nicht die Bestandtheile enthalten sind, welche die Chemiker in demselben annehmen, und dafs bei den verschiedenen Untersuchungen verschiedene Producte erhalten werden, wenn man verschiedene Methoden dabei anwendet.

Ich hatte schon vor längerer Zeit die Bemerkung gemacht, dafs der sogenannte Ilmenit, oder das Titaneisen vom Ilmengebirge oder vom Ilmensee in Sibirien, die Krystallgestalt des Eisenglanzes hat, und dafs dasselbe mit allen Arten des Titaneisens der Fall ist, die krystallisirt vorkommen. Ich war der Ansicht, dafs diese Thatsache sich nach dem, was man über die Zusammensetzung dieser Substanzen weifs, nicht erklären liefse. Mosander gab zwar darüber eine Erklärung, die aber mehr scharf-

sinnig als wahrscheinlich ist, in sofern sie durch keine analoge Fälle gerechtfertigt wird. Er nahm an, dafs tintansaures Eisenoxydul $\dot{Fe}\ddot{Ti}$ isomorph mit Eisenoxyd $\ddot{\overline{Fe}}$ ist, indem in beiden Verbindungen gleich viele Atome von Sauerstoff und Metall enthalten wären und Titan mit Eisen isomorph sey. Wir kennen indessen sonst keinen Isomorphismus zwischen zwei Verbindungen, von denen die eine salzähnlich aus zwei oxydirten Körpern zusammengesetzt ist, die andere aber aus einem einfachen Oxyde besteht.

Nachdem Fuchs beim Zinne ein Oxyd entdeckt hatte, das dem Eisenoxyd analog zusammengesetzt ist, war es dem Verfasser wahrscheinlich, dafs ein ähnliches auch beim Titan bestehe und in dem blauen Oxyde enthalten sey, das durch Reduction der Titansäure erhalten werden kann. Vor ganz kurzer Zeit hat Fuchs bei der Untersuchung des Titanits es wahrscheinlich gemacht, dafs in der That dieses Titanoxyd die Zusammensetzung 2 Ti + 3 O habe.

Nimmt man ein solches Titanoxyd in den verschiedenen Arten des Titaneisens an, so ist die von mir aufgefundene Thatsache des Isomorphismus desselben mit dem Eisenglanze nicht mehr auffallend, wenn man dasselbe sich mit dem Eisenoxyde in verschiedenen Verhältnissen verbunden denkt; denn Titanoxyd und Eisenoxyd können, da sie analog zusammengesetzt sind, isomorph seyn. Man ist freilich dann gezwungen, in allen Arten des Titaneisens nur die Gegenwart des Eisenoxyds, nicht die des Eisenoxyduls anzunehmen.

Ich hatte schon vor längerer Zeit die Bemerkung gemacht, dafs das blaue Oxyd des Titans bei Gegenwart von starken Basen das Wasser zersetze, Wasserstoffgas entwickele und sich in Titansäure verwandle. Wird es daher gemeinschaftlich mit Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Auflösung mit kohlensaurer Kalkerde versetzt, so kann das Eisenoxyd sich

in Oxydul verwandeln, während Titansäure entsteht, auch ohne dafs Wasser dabei zersetzt wird. Daher fand v. Kobell, welcher auf diese Weise das Titaneisen analysirte, bei allen seinen Analysen Eisenoxydul, und zwar um so mehr davon, je gröfser der Gehalt der Titansäure war, den er erhielt. In einem Titaneisen aus der Schweiz, welches unter dem Namen Eisenrose bekannt ist und von v. Kobell Basomelan genannt worden ist, in welchem er nur 12,67 pC. Titansäure angiebt, fand er nur 4,84 pC. Eisenoxydul und 82,49 pC. Oxyd, und aus einer andern Abänderung, in welcher ich nur 3,57 pC. Titansäure fand, schied er nur 1,61 pC. Mangan- und Eisenoxydul aus.

Nimmt man im Titaneisen Titanoxyd an und zieht bei den v. Kobell'schen Analysen von dem Sauerstoff, welcher in der angegebenen Titansäure enthalten ist, ein Viertel ab, so reicht dasselbe in allen Fällen fast gerade aus, um die angegebene Menge des Eisenoxyduls in Eisenoxyd zu verwandeln.

Aber auch schon in der blofsen Auflösung des Titaneisens in Chlorwasserstoffsäure mufs ein Theil wenigstens des angenommenen Titanoxyds durch das Eisenoxyd in Titansäure verwandelt worden seyn und sich Eisenoxydul gebildet haben. Denn sonst müfste die Farbe der Auflösung wohl mehr eine bläuliche seyn, obgleich es leicht möglich seyn kann, dafs bei Gegenwart von Eisenchlorid und von Eisenchlorür die blaue Farbe des Titanoxyds, oder vielmehr des Titanchlorürs, weniger zu erkennen ist.

Bei meiner Untersuchung des Titaneisens von Egersund verhielt sich in der Auflösung desselben die Menge des Eisens im Eisenoxyd, welche nicht verändert worden ist, zu der, welche sich bei der Auflösung verwandelt hatte, wie 3 : 1. Dadurch konnte nur eine geringe Menge Titanoxyd in Titansäure verwandelt worden seyn.

Bei den Untersuchen von Mosander ist wie bei denen

von v. Kobell das Titanoxyd gänzlich in Titansäure auf Kosten des Eisenoxyds übergegangen, wohl durch die hohe Temperatur, welche er anwandte, und ungeachtet des Wasserstoffgases, welches er über das Mineral leitete, das nur das oxydirte Eisen reducirte, aber die einmal gebildete Titansäure nicht in Titanoxyd zurückzuführen vermag. Daher findet man auch bei allen Analysen des Titaneisens von Mosander, wie bei denen von v. Kobell, den Gehalt von Eisenoxydul um so gröfser, je mehr er Titansäure angiebt; am meisten im Ilmenit, weniger im Titaneisen von Egersund und am wenigsten im Titaneisen von Arendal, und diefs zeigt sich auch bei einer Analyse eines Titaneisens von Uddewalla in Schweden, welches Plantamour nach der Methode von Mosander untersucht hat.

Das Zinnsesquioxydul, 2 Sn + 3 O, zeigt in manchen Fällen ein ähnliches Verhalten wie das Titanoxyd im Titaneisen. Wird dasselbe in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit einer Auflösung von Kaliumeisencyanid versetzt, so erhält man kein Berlinerblau. Setzt man indessen zu der Auflösung des Zinnsesquioxyduls in Chlorwasserstoffsäure eine Auflösung von Eisenchlorid, so erhält man durch Kaliumeisencyanidauflösung sogleich einen starken Niederschlag von Berlinerblau. Es ist auffallend, dafs, da Zinnsesquioxydul durch Eisenoxyd und Zinnchlorür gebildet wird, in der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure das Sesquioxydul von Zinn noch ferner dem Eisenoxyd Sauerstoff entzieht und sich in Zinnchlorid verwandelt.

Das Titaneisen ist bald mehr, bald minder, bisweilen gar nicht magnetisch. Wenn man annehmen will, dafs in magnetischen Eisenerzen Eisenoxydul vorhanden seyn mufs, so könnte freilich die von mir aufgestellte Ansicht von der Zusammensetzung des Titaneisens nicht die richtige seyn. Aber nach Hauy zeigt überhaupt alles in der Natur vorkommende oxydirte Eisen mit Metallglanz Magnetismus. Mancher Eisenglanz, der

kein Oxydul enthält, ist oft stark magnetisch; der Ilmenit hingegen, der nach Mosander von allen Arten des Titaneisens die gröfste Menge von Eisenoxydul enthält, ist nur sehr schwach magnetisch, während gerade die Arten des Titaneisens, in denen ein sehr geringer Gehalt von Eisenoxydul angegeben wird, stärker magnetisch sind, wie z. B. das Titaneisen von Aschaffenburg.

Für die Ansicht, Titanoxyd im Titaneisen anzunehmen, spricht die schwarze Farbe desselben. Wäre dasselbe ein titansaures Salz, so würde die Farbe desselben eine braune seyn, wie sie mancher Titanit besitzt, der titansaures Eisenoxydul enthält, während der eisenfreie Titanit weifs ist. Man kann in dieser Hinsicht das Titaneisen mit dem Wolfram vergleichen, in welchem Graf Schaffgotsch die Gegenwart des Wolframoxyds nachgewiesen hat und das demselben unstreitig die schwarze Farbe verdankt, indem die in der Natur vorkommende wolframsaure Kalkerde ganz weifs ist.

Es ist schwer, durch Versuche die Gegenwart des Titanoxyds und die Abwesenheit des Eisenoxyduls im Titaneisen bestimmt zu beweisen. Will man diefs auf die Weise entscheiden, dafs man das Titaneisen vollständig oxydirt, so würde diefs in sofern zu keinem Resultate führen, als die Menge von Sauerstoff, welche das Titanoxyd erfordert, um sich in Titansäure zu verwandeln, nicht sehr verschieden ist von der, welche das im Titaneisen angenommene Eisenoxydul gebraucht, um sich zu Oxyd zu oxydiren.

Das Atomgewicht des Titanoxyds $2 \text{Ti} + 3 \text{O}$ ist nicht sehr verschieden von dem des Eisenoxyds; sie verhalten sich wie 907,372 : 978,426. Wir können nicht das specifische Gewicht des Titanoxyds bestimmen, aber wenn wir von den analysirten Arten des Titaneisens, in der Voraussetzung, dafs dieselben aus Titanoxyd und Eisenoxyd in verschiedenen Verhältnissen bestehen, das Atomvolumen bestimmen, so finden wir, dafs dasselbe

bei allen untersuchten Arten desselben dasselbe und nicht sehr verschieden von dem des Eisenoxyds ist, so dafs durch diese Thatsache diese Voraussetzung, so wie auch der Isomorphismus des Titanoxyds und des Eisenoxyds, an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

2) *Titanit (Sphen).*

Bei der Untersuchung dieses Minerals stöfst man auf Schwierigkeiten, die besonders in der Trennung der Kieselsäure von der Titansäure, so wie in der unvollständigen Zerlegung vermittelst Säuren bestehen. Die früher angestellten Analysen weichen daher sehr von einander ab.

Behandelt man den Titanit im fein gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure, so wird er durch dieselbe zersetzt. Aber die Zersetzung ist in sofern unvollständig, als die zurückbleibende Kieselsäure sehr bedeutende Mengen von Titansäure und von Kalkerde zurückhält. Kocht man sie mit kohlensaurer Natronauflösung, so bleibt oft mehr als die Hälfte des Gewichts, bisweilen weniger ungelöst zurück. Weit besser gelingt die Zerlegung des Titanits vermittelst concentrirter Schwefelsäure. Der äufsert fein gepulverte Titanit wird in einer Platinschale mit Schwefelsäure übergossen, die mit etwas, ungefähr der Hälfte, Wasser vermischt worden ist. Man dampft unter Umrühren so lange ab, bis die Schwefelsäure anfängt, sich zu verflüchtigen. Es löst sich die Titansäure in der Schwefelsäure auf und auch die Kalkerde wird ziemlich gut von der Kieselsäure geschieden. Nach dem Erkalten wird viel Wasser hinzugesetzt. Die ungelöst bleibende Kieselsäure ist indessen nichts weniger als rein. Giefst man die Flüssigkeit von der Kieselsäure ab, so sieht man, dafs dieselbe noch mit einem gelblichen schweren Pulver gemengt ist. Man mufs die Behandlung mit Schwefelsäure mehr als fünfmal wiederholen, wenn man eine Kieselsäure erhalten will, die nach der Behandlung mit Wasser weifs erscheint.

Am leichtesten gelingt die Untersuchung des Titanits, wenn man ihn vermittelst Fluorwasserstoffsäure zersetzt, nach der Art, wie diefs auch bei andern kieselsäurehaltigen Mineralien geschieht. Der Titanit wird im fein gepulverten Zustande unter bedeutender Erwärmung durch die Säure zersetzt.

Ich hatte vermittelst Schwefelsäure den licht gelblich-grünen Titanit vom Zillerthale analysirt. Hr. Rosales aus Cadix und Hr. Brooks aus Manchester haben darauf in meinem Laboratorium, ersterer vermittelst Schwefelsäure, letzterer vermittelst Fluorwasserstoffsäure, den braunen Titanit von Arendal und von Passau untersucht. Die Untersuchungen stimmen alle überein; sie zeigen, dafs der Sauerstoff der Kieselsäure und der der Titansäure gleich ist, und dafs der der Kalkerde und des Eisenoxyduls zusammengenommen halb so grofs ist als der der Kieselsäure. Die Kalkerde und das Eisenoxydul ersetzen sich einander; je mehr von ersterer im Titanit enthalten ist, desto weniger enthält er Eisenoxydul; immer aber ist der Gehalt an Eisenoxydul nicht sehr bedeutend. Der Titanit vom Zillerthal enthält 1,07 pC. davon, der von Passau 3,93 pC. und der von Arendal 5,63 pC. Die chemische Zusammensetzung des Titanits kann am besten durch die Formel:

$$\dot{Ca}_3 \dddot{Si} + \ddot{Ti}_3 \dddot{Si}$$

ausgedrückt werden.

Der Verfasser knüpft an diese Untersuchung des Titanits mehrere Bemerkungen über die Zersetzung der kieselsäurehaltigen Mineralien überhaupt.

Wenn ein kieselsäurehaltiges Mineral durch eine Säure, z. B. durch Chlorwasserstoffsäure, zerlegbar ist und durch dieselbe zersetzt worden ist, so kann die abgeschiedene Kieselsäure oft mehr, oft weniger rein seyn. Man pflegt sie auf diese Weise auf ihre Reinheit zu prüfen, dafs man sie in einer Platinschale längere Zeit mit einem Ueberschusse einer Auflösung von kohlen-

saurem Natron kocht. Ist die Kieselsäure ganz rein, so löst sie sich vollständig darin auf; im entgegengesetzten Falle bleibt ein unlöslicher Rückstand. Der erste Fall findet fast immer statt, wenn man das Mineral (im Fall dasselbe nicht zu den sehr schwer zersetzbaren gehört) durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt und die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise abgeschieden hat; der letzte Fall ereignet sich aber, wenn man das fein geriebene Mineral unmittelbar durch eine starke Säure zersetzt hat. Man pflegt dann den unlöslichen Rückstand für unzerlegtes Mineral zu halten und die Menge desselben von der angewandten Menge des Minerals abzuziehen.

Die Menge des unlöslichen Rückstandes beträgt bald mehr, bald weniger, und sie kann bei Anwendung derselben Säure verschieden seyn. Ist die kieselsäurehaltige Verbindung sehr leicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbar und scheidet sich die Kieselsäure als Gallerte aus, so erhält man weniger von jenem Rückstande, wenn man das Pulver mit verdünnter Säure lange reibt, damit spät erst die Gallerte sich bilden kann.

Man ist allgemein der Meinung, und ich habe früher diese Meinung getheilt, dafs, wenn eine kieselsäurehaltige Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure nur theilweise und nicht ganz vollständig zersetzt worden ist, das, was unzersetzt geblieben ist, von der angewandten Verbindung in der Zusammensetzung nicht verschieden ist. Die unvollkommene Zersetzung konnte also entweder nur aus dem Grunde herrühren, dafs einige Theile der Verbindung feiner, andere minder fein angewandt wurden, oder auch aus der Ursache, dafs die ausgeschiedene Kieselsäure einige Theile des unzersetzten Minerals umhüllt und dadurch gegen die Einwirkung der Säure geschützt habe. Man hat nie geglaubt, dafs durch die Behandlung mit Säuren, namentlich mit Chlorwasserstoffsäure, einige Bestandtheile der Verbindung vorzugsweise aufgelöst und andere mehr ungelöst zurückbleiben können.

Mehrere Untersuchungen indessen von den in der kohlensauren Natronlösung unlöslichen Rückständen haben die Ansicht des Verfassers über die Zusammensetzung derselben wesentlich geändert. Allerdings können dieselben bisweilen, wenn man ein zu grobes Pulver angewandt hat, aus unzersetztem Minerale bestehen; in den meisten Fällen aber bestehen sie, namentlich wenn zeolithartige Verbindungen zersetzt worden sind, fast nur aus Kieselsäure mit einer sehr geringen Menge von Basen, mit denselben eine sehr saure Verbindung bildend. Es ist merkwürdig, wie gering die Menge von Basen zu seyn braucht, um mit Kieselsäure eine Verbindung zu bilden, die beim Kochen mit kohlensaurer Natronauflösung ganz ungelöst bleibt. Der Rückstand aus zeolithartigen Verbindungen enthält gewöhnlich einige 90 pC. Kieselsäure, bisweilen zwischen 96 und 97 pC., häufig auch etwas weniger; das Uebrige besteht aus Thonerde und Kalkerde.

Keine kieselsäurehaltigen Verbindungen geben indessen so bedeutende Rückstände, wenn man die ausgeschiedene Kieselsäure derselben mit kohlensaurer Natronlösung behandelt, wie die, welche Titansäure enthalten, und namentlich die des Titanits, der freilich schwer durch Säuren zersetzt wird. Diese Rückstände enthalten weniger Kieselerde und mehr Basen als die, welche aus zeolithartigen Verbindungen erhalten worden sind.

Wenn bei der Analyse einer kieselsäurehaltigen Verbindung die Menge des in kohlensaurer Natronauflösung unlöslichen Rückstandes sehr unbedeutend ist, so ist freilich der Fehler nicht sehr grofs, wenn man denselben für unzersetztes Mineral hält; man begeht indessen einen weit geringeren Fehler, ihn, wenn man ihn nicht einer eigenen Untersuchung unterwerfen will, für reine Kieselerde zu halten.

Bedeutender hingegen wird der Fehler bei der Untersuchung von Gebirgsarten, welche aus einem Bestandtheil bestehen,

der durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird, und einem andern, welcher der Einwirkung derselben mehr oder weniger widersteht. Wenn eine solche Gebirgsart im gepulverten Zustande mit einer Säure behandelt worden ist, so besteht der darin unlösliche Rückstand aus dem durch Säure nicht zersetzbaren Bestandtheile und der Kieselsäure des durch die Säure zersetzbaren Bestandtheils. Man pflegt letztere auf die Weise zu trennen, dafs man den unlöslichen Rückstand mit kohlensaurer Natronauflösung kocht, wodurch sie aufgelöst wird. Aber gerade hierbei bleibt ein nicht unbedeutender Theil der Kieselsäure mit geringen Mengen von Basen verbunden in der kohlensauren Natronauflösung ungelöst. Wenn man darauf den durch Säuren unzersetzbaren Bestandtheil zur Zersetzung mit kohlensaurem Alkali schmilzt und die Kieselsäure auf die bekannte Weise abscheidet, so beträgt diese aus den angeführten Gründen an Gewicht weit mehr, als in dieser durch Säuren nicht zersetzbaren Verbindung wirklich enthalten ist.

Wird eine kieselsäurehaltige Verbindung durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zersetzt, so erhält man einen beträchtlichen Ueberschufs. Derselbe erfolgt aus der Ursache, dafs die Kieselsäure eine Verbindung mit schwefelsaurem Kali bildet, die in Wasser ganz unlöslich ist.

Zur Kenntnifs des Aluminiums.

Die folgenden Beobachtungen sind nur als Ergänzung dessen zu betrachten, was ich früher über dieses Metall angegeben habe. Die Reduction geschah nach dem früheren Verfahren, aus Chloraluminium durch Kalium. Die jetzt im Handel so wohlfeil vor-

kommende schwefelsaure Thonerde ist ein vortreffliches Material zu einer einfachen und leichten Darstellung der Thonerde. Man vermischt das Salz mit ungefähr $^1/_4$ seines Gewichtes trocknen kohlensauren Natrons, glüht das Gemenge, zieht die Masse mit Wasser aus, wäscht die zurückbleibende Thonerde vollständig aus, vermischt sie mit Kienrufs und Stärkekleister zu einer formbaren Masse, bildet daraus Cylinder vom Durchmesser der anzuwendenden Glasröhre, trocknet sie und glüht sie dann in einem bedeckten Tiegel durch. Noch warm werden sie hierauf für die Darstellung des Chloraluminiums in ein geeignetes Glas- oder Porzellanrohr gesteckt und bei mäfsiger Glühhitze einem Strom von getrocknetem Chlorgas ausgesetzt.

Wegen der heftigen Feuererscheinung, mit der die Reduction des Chloraluminiums verbunden ist, bietet diese Operation stets besondere Schwierigkeiten dar und läfst sich nur in einem kleineren Mafsstabe ausführen. Am zweckmäfsigsten ist es, Kalium und Chlorid getrennt von einander zu erhitzen, so dafs das Kalium eigentlich im Dampf des Chlorids geschmolzen wird. Glasröhren springen dabei unvermeidlich. Ich bediente mich eines 18 Zoll langen und $^1/_2$ Zoll weiten Rohrs von Platin, welches an dem einen Ende mittelst eines eingeriebenen Platinstöpsels verschliefsbar ist. In dieses wurde das Chlorid geschüttet und dann in dessen Nähe ein kahnförmiges Platingefäfs eingeschoben, welches das Kalium enthielt. Das Rohr wurde dann zwischen Kohlen allmälig erhitzt, zuletzt bis zum Glühen. Es ist nicht zu zweifeln, dafs ein Rohr von Kupfer oder Eisen eben so anwendbar und eine Verunreinigung durch diese Metalle nicht zu befürchten seyn werde. Uebrigens läfst sich die Reduction ziemlich gut selbst in einem gewöhnlichen Schmelztiegel vornehmen, auf die Art, dafs man in denselben einen kleineren stellt, der das Kalium enthält, während man das Chlorid in den Raum zwischen die beiden Tiegel schüttet, diese dann gut bedeckt und zwischen Kohlen erhitzt. Es scheint, dafs ungefähr

gleiche Volumina Kalium und Chlorid das beste Verhältnifs sind. Nach dem völligen Erkalten wird das Rohr oder der Tiegel in ein grofses Glas voll Wasser gestellt.

Man erhält das Aluminium in Gestalt eines grauen Metallpulvers. Allein bei genauerer Betrachtung bemerkt man darin schon mit blofsen Augen eine Menge geschmolzner, zinnweifser Metallkugeln, von denen manche zuweilen die Gröfse dicker Stecknadelköpfe haben. Unter dem Mikroskop, bei etwa 200facher Vergröfserung, sieht man, dafs das ganze Pulver aus lauter solchen geschmolznen Metallkügelchen besteht. Zuweilen erhält man zusammenhängende, schwammige Massen; auch diese bestehen eigentlich aus zusammengesinterten Metallkügelchen. Hieraus geht hervor, dafs das Aluminium bei der Temperatur, die im Reductionsmoment entsteht, schmelzbar ist. Weitere Versuche haben gezeigt, dafs diese gar nicht so hoch, dafs das Aluminium sogar schon in der Löthrohrflamme schmelzbar ist. Ein ausgeplattetes Stückchen Aluminium, in eine geschmolzne Perle von Borax oder Phosphorsalz gesteckt, läfst sich darin vorm Löthrohr zu einer Kugel zusammenschmelzen, wiewohl es sich dabei fortwährend oxydirt und nach längerem Blasen ganz verschwindet, im Borax wahrscheinlich unter Reduction von Bor, im Phosphorsalz wahrscheinlich unter Reduction von Phosphor oder Bildung von phosphoriger Säure. Denn in letzterem ist die Metallkugel fortwährend mit sich stets erneuernden Gasblasen umgeben, und es sieht nicht so aus, als ob diefs von einer Oxydation auf Kosten des Wasserdampfes der Flamme herrühre. Es gelang nicht, pulverförmiges Aluminium bei einer Temperatur, wobei Roheisen schmilzt, in wasserfreiem Borax in einem Tiegel zu einer Masse zusammenzuschmelzen. Es war ganz verschwunden und der Borax in eine schwarzbraune Schlacke verwandelt, gefärbt wahrscheinlich durch reducirtes Bor. Indessen wäre es denkbar, dafs der Versuch zum Theil auch aus dem Grunde mifslang, weil wahrscheinlich geschmolznes Aluminium specifisch

leichter ist, als geschmolzener Borax, sich daher auf seine Oberfläche begab und hier verbrannte.

Aluminium in geschmolzenen blanken Kugeln hat ungefähr die Farbe und den Glanz von Zinn. Es ist vollkommen geschmeidig. Kugeln von Aluminium lassen sich zu den dünnsten Platten aushämmern. Sein specifisches Gewicht, bestimmt mit zwei Kugeln, zusammen 32 Milligramm schwer, war bei + 10° C = 2,50; bestimmt mit drei ausgehämmerten Kugeln, zusammen 34 Milligramm schwer, = 2,67. Bei der Kleinheit des angewandten absoluten Gewichtes, können diese Zahlen natürlicherweise nur als Annäherungen zum wahren specifischen Gewicht betrachtet werden *). Es ist durchaus unmagnetisch. An der Luft bleibt es blank. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht; aber schon bei 100° entwickelt es auch in diesem compacten Zustande in Wasser langsam Wasserstoffgas, und schon in einer verdünnten Kalilösung löst es sich unter lebhafter Wasserzersetzung vollständig auf. In kaustischem Ammoniak geschieht diefs weniger rasch, und die meiste Thonerde bleibt in der Form des angewandten Metallstückchens ungelöst und durchsichtig zurück.

---

*) Nach einer Wägung, vorgenommen mit zwei zusammen 84 Milligramm schweren Kugeln, ist das specifische Gewicht des *Magnesiums* = 1,87. Die Wägung geschah in Steinöl und Alkohol, weil in Wasser das Magnesium sich mit Glasblasen umgiebt. Sowohl in Salmiak als in kohlensaurem Ammoniak löst es sich unter lebhafter Wasserstoffentwickelung auf. Aus Blei- und Silbersalz reducirt es mit Leichtigkeit und unter Wasserstoffentwickelung die Metalle †).

---

†) Hr. Prof. Liebig theilte mir im vorigen Jahre zu Kugeln geschmolzenes Magnesium behufs der Bestimmung der Dichtigkeit desselben mit. Die Kugeln waren nicht alle gleich dicht zusammengeschmolzen. Eine Bestimmung mit 0,371 Grm. Substanz gab die Dichtigkeit 1,69; eine mit 0,456 Grm. Substanz gab die Dichtigkeit 1,71; eine mit 0,487 Grm. Substanz gab die Dichtigkeit 1,69. Die Temperatur war 17° C; die Wägungen geschahen in ausgekochtem Wasser; von einer Gasentwickelung war nichts wahrzunehmen. Kopp.

Ein blankes Stückchen Aluminium kann man in Sauerstoffgas bis zum anfangenden Schmelzen erhitzen, ohne dafs es sich mehr als nur oberflächlich oxydirt. Erhitzt man es aber vorm Löthrohr rasch bis zum starken Glühen, so verbrennt es mit blendend weifsem Feuer, ganz ähnlich wie Zinn. Die Thonerde, die bei dieser Verbrennung entsteht, schmilzt dabei und schliefst zuweilen blanke Kügelchen von Aluminium ein, die der Verbrennung entgangen sind.

Das Verhalten dieses Metalles zu den aufgelösten Salzen anderer, leicht reducirbarer Metalle ist sehr auffallend. Blankes Aluminium reducirt kein Blei und kein Silber aus den Auflösungen von salpetersaurem Bleioxyd und Silberoxyd, selbst wenn diese sauer sind. Legt man es aber in eine Auflösung von Bleioxyd in Kali, so beginnt sogleich die Bildung des schönsten Bleibaums. Eben so reducirt es das Zinn in glänzenden Nadeln aus einer Lösung von Zinnoxydul in Kali und das Silber aus einer ammoniakalischen Silberlösung, dieses jedoch nicht als krystallinische Vegetation, sondern als compacte, auswendig aber krystallinische Masse, die sich nach einiger Zeit als blanke Platte von dem noch übrigen Aluminiumstück abnehmen läfst. In einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd jedoch fängt es bald an sich zu verkupfern und bedeckt sich nach und nach mit einer compacten Kupfermasse. Berührt man es in einer Blei- oder einer Silberlösung mit Zink, so beginnt sogleich auch auf dem Aluminium die Reduction dieser Metalle, wiewohl sie nicht fortfährt, wenn der Contact mit dem Zink aufhört.

W.

Ueber Aurum muriaticum natronatum officinale; von *Hopfer de l'Orme.*

Das Aurum muriaticum natronatum officinale verschiedener Pharmacopoeen ist, wenn vorsichtig bereitet, ein Gemenge von Figuier's Salz + Na Cl, und besteht nicht aus einem Gemenge von Goldchlorid und Natriumchlorid, wie man häufig angegeben findet. Wiederholte Versuche haben mich hiervon überzeugt. Das Quantum, welches man bei vorsichtiger Bereitung dieses Präparats, namentlich nach der Kurhessischen Pharmacopöe, mit Anwendung von 10 Theilen Gold und 9 Theilen Kochsalz erhält, entspricht dieser Zusammensetzung sehr genau, aber durchaus nicht einem Gemenge von Goldchlorid mit Natriumchlorid.

Es wird keine Schwierigkeit haben, den verschiedenen Vorschriften dadurch zu genügen, dafs man das Salz von Figuier mit der mehr verlangten Menge Kochsalz direct durch Zusammenreiben verbindet, wobei ohne Zweifel kein Wasser abgeschieden, sondern das verlangte trockene Pulver erhalten werden mufs.

Vorläufige Notiz über die Identität des Leukols und Chinolins.

Dr. Aug. Wilh. Hofmann hat seine Untersuchungen über das Steinkohlentheeröl fortgesetzt. Durch eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften des Leukols und Chinolins sind die Zweifel beseitigt worden, welche derselbe in seiner ersten

Abhandlung über die Identität dieser beiden Körper ausgesprochen hat. *Leukol und Chinolin sind identisch.* Das vollkommen gereinigte Leukol giebt mit Chromsäure den gelben krystallinischen Niederschlag, welchen Gerhardt als charakteristisch für das Chinolin bezeichnet, ebenfalls.

Diese Thatsache, welche demnächst im Detail mitgetheilt werden soll, wurde bereits im verflossenen Sommer in dem hiesigen Laboratorium ermittelt und während meiner Abwesenheit, unter Andern, Prof. Wöhler mitgetheilt.

J. L.

Berichtigungen.

S. 10 Z. 18 v. o. lies: $C_{16} H_5 NO_2 + 4 HO =$ u. s. w. statt $C_{16} H_5 NO_2 =$ u. s. w.

S. 47 Z. 1 v. u. lies: $C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} NO_4$ statt: $C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} NO$.

S. 48 Z. 10 v. u. lies: $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} N$ statt: $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Br_2 \end{matrix} \right\}$

S. 241 ist als Fortsetzung v. Z. 1 v. o. zu lesen: $\overline{A}$, $SrO + \frac{1}{2}$ aq. hat; — wie verträgt sich die Formel des traubensauren Baryts $\overline{R}$, $BaO + 2\frac{1}{2}$ aq. mit der Unfähigkeit etc.

S. 333 Z. 6 v. o. lies: Schwefelcyanammonium statt: Schwefelcyankalium.

Ausgegeben am 15. März 1845.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	und	des
Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.		*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band LIV.		Band LXXXXI.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1845.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

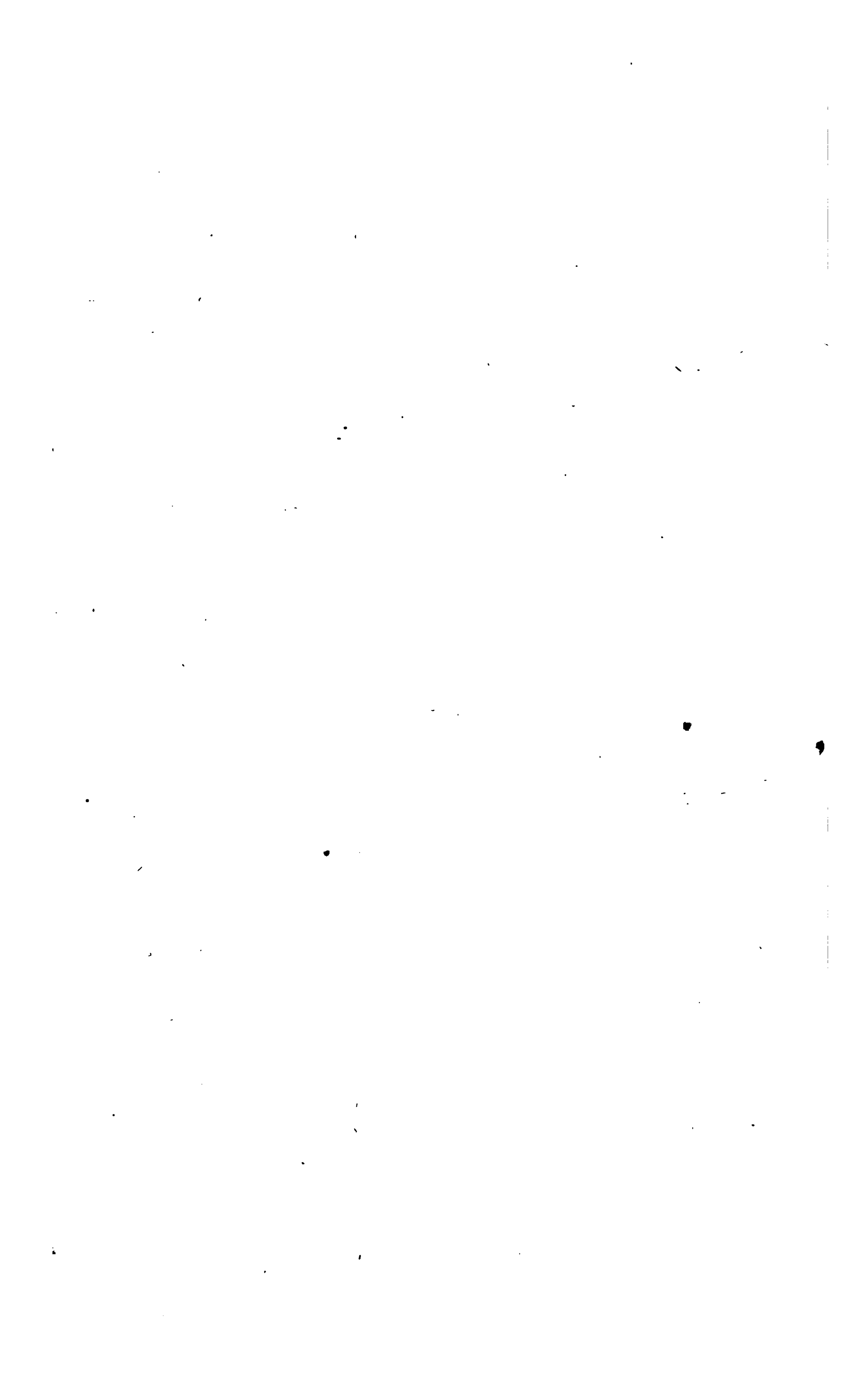
Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LIV.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1845.



Inhaltsanzeige des LIV. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LIV. Bandes erstes Heft.

Ueber das Toluidin, eine neue organische Basis;

von Dr. *J. S. Muspratt* und Dr. *A. W. Hofmann.*

(Gelesen vor der „London Chemical Society" im April 1845.

Zu den interessantesten Resultaten, welche das Studium der Metamorphosen organischer Körper in den letzten Decennien geliefert hat, gehört unstreitig die künstliche Erzeugung verschiedener Verbindungen, welche wir bis dahin nur als unmittelbare Producte des Lebensprocesses im Thiere oder in der Pflanze zu betrachten gewohnt waren. Wir haben in der *Cyansäure* und dem *Ammoniak* die näheren Bestandtheile kennen gelernt, durch deren Vereinigung der *Harnstoff* entsteht; aus der Oxydation der *Harnsäure* mit Bleihyperoxyd sahen wir das *Allantoin*, die krystallisirbare Materie, hervorgehen, welche in der allantoischen Flüssigkeit der Kuh enthalten ist; *Salicin* und *Fuselöl* lieferten uns bei geeigneter Behandlung mit sauerstoffreichen Körpern die Säuren, welche sich in dem Vegetationsprocesse der *Spiräa ulmaria* und der *Valeriana officinalis* bilden; das flüchtige Oel der *Gaultheria procumbens* endlich brauchte nur seiner Zusammensetzung und Natur nach erkannt zu seyn, und die Mittel seiner künstlichen Darstellung im Laboratorium boten sich dem Chemiker von selbst.

Die Erfahrungen, welche in dieser Beziehung vorliegen, scheinen in der That der chemischen Forschung eine neue Richtung anzudeuten. Die meisten Untersuchungen, welche in der letztvergangenen Periode in der organischen Chemie angestellt worden sind, waren gewöhnlich rein *analytischer* Art. Man hat die Metamorphosen einer grofsen Reihe organischer Körper studirt, aber weniger in der Absicht, um bestimmte, durch die Speculation im Voraus gegebene Verbindungen zu erhalten, als vielmehr um aus der Natur und Zusammensetzung der Zersetzungsproducte Rückschlüsse auf die Natur und Zusammensetzung des Körpers zu machen, welcher der Ausgangspunkt der Untersuchungen gewesen war.

Diese Forschungen haben uns einen reichen Schatz von Erfahrungen erworben, sie haben uns etwas näher mit dem Modus der Umwandlungen vertraut gemacht, welche eine organische Verbindung unter dem Einflusse der mannichfaltigsten Agentien erleidet, und uns in dieser Weise befähigt, die Bildung einer gegebenen Verbindung auf dem einen oder dem andern Wege zu versuchen. Derartige *synthetische* Versuche sind bis jetzt allerdings nur sehr wenige gemacht worden; man begreift auch, dafs eine grofse Anzahl vergeblich angestellt werden wird, weil sie sich vielleicht auf Voraussetzungen gründen, welche nicht naturgemäfs sind; allein es kann nicht bezweifelt werden, dafs wir weit sicherer in dieser Richtung fortschreiten werden, wenn erst eine grofse Anzahl von Versuchen, selbst erfolglosen, in diesem Sinne unternommen worden ist.

Die künstliche Erzeugung von in der Natur vorkommenden Materien bietet zunächst ein rein theoretisches Interesse dar; allein Jedermann sieht ein, dafs derartige Bestrebungen von der höchsten praktischen Bedeutung werden können, wenn sie Verbindungen betreffen, welche in der Medicin, in den Künsten oder Gewerben eine wichtige Rolle spielen. Die Valeriansäure findet bereits so mannichfache Anwendungen in der Heilkunde,

dafs man nicht lange anstehen wird, zu ihrer Darstellung im Grofsen das Fuselöl zu benutzen, welches in Entfuselungsanstalten in ungeheurer Quantität als Nebenproduct gewonnen werden kann. Von welchem Einflusse würde die Auffindung eines Verfahrens seyn, die heilkräftigen vegetabilischen Alkalien auf einem einfachen Wege künstlich darzustellen? Wenn es einem Chemiker gelänge, auf eine leichte Art *Naphtalin* in *Chinin* zu verwandeln, wir würden ihn mit Recht als einen Wohlthäter des Menschengeschlechts verehren.

Eine derartige Umbildung ist bis jetzt nicht gelungen, allein daraus folgt nicht, dafs sie unmöglich ist. Wir haben im Laufe der letzten Decennien eine bemerkenswerthe Reihe von künstlichen organischen Basen kennen gelernt; unter diesen befindet sich, wenn man den Harnstoff ausnimmt, der sich in mehrfacher Beziehung von den übrigen unterscheidet, *keine*, welche man auch in der Natur angetroffen hatte, allein es sind unter diesen künstlichen Producten mehrere, welche in ihren Eigenschaften sowohl, als auch ihrer Zusammensetzung, mit den natürlichen die allergröfste Analogie darbieten.

Die künstlichen Basen, welche wir bis jetzt besitzen, sind auf sehr verschiedenen Wegen erhalten worden. Die ersten von Liebig [1]) dargestellten Basen, das *Melamin*, das *Ammelin* und das *Ammelid*, sind aus der Zersetzung des Schwefelcyanammoniums durch die Wärme hervorgegangen. Verschiedene andere, wie das *Anilin* [2]) und *Chinolin* [3]) sind durch die Einwirkung schmelzender Alkalien auf organische Materien, oder durch blofse Destillation derselben, wie die genannten und das

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. X. S. 1.

[2]) Fritzsche, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXXVI. S. 84.

[3]) Gerhardt, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLII. S. 310.

von Laurent[1]) neuerdings entdeckte *Lophin* hervorgebracht worden. Basische Körper hat man ferner erzeugt durch die Einwirkung von Ammoniak auf organische Verbindungen. Hierher gehört nach Will[2]) das *Thiosinnamin* (Senfölammoniak) und das aus dem Benzoytwasserstoff von Laurent[3]) dargestellte *Amarin*, so wie ein höchst merkwürdiges basisches Product, das neuerdings von Fownes[4]) aus dem sogenannten künstlichen Ameisenöl erhalten worden ist. Endlich ist es gelungen, in schwefelhaltigen Körpern den Schwefel durch Sauerstoff zu ersetzen, und auf diese Weise neue Körper mit basischen Eigenschaften zu erhalten. Beispiele zu dieser Bildungsweise bieten das *Sinnamin*, welches von Varrentrapp und Will aus dem *Thiosinnamin*, und das *Sinapolin*, das von Simon aus dem *Senföl* durch Entschwefelung dargestellt worden ist.

Alle diese Bildungsweisen organischer Basen gelten bis jetzt nur für eine sehr geringe Anzahl von Fällen. Die Körper, aus welchen sie auf den angegebenen Wegen erhalten wurden, stehen selber meist vereinzelt da, und ehe die Auffindung analoger Verbindungen den Chemikern gelingt, mufs die Bildung basischer Körper auf diese Weise ebenfalls beschränkt bleiben.

Ganz anders verhält es sich mit einer Methode, nach welcher es in der jüngsten Zeit gelungen ist, basische Verbindungen zu erhalten. Zinin[5]) hatte zuerst den glücklichen Gedanken, eine Untersuchung der Producte anzustellen, welche sich durch die Einwirkung des Schwefelammoniums auf die stickstoffhaltigen Verbindungen erzeugen, die man durch Behandlung mit Salpetersäure aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen dargestellt hat.

---

[1]) Compt. rend. T. XVIII. p. 1016.

[2]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LII. S. 8.

[3]) Compt. rend. T. XIX. p. 353.

[4]) Athenäum 8 Feb. 1845. pag. 152.

[5]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIV. S. 283.

Zinin untersuchte in dieser Richtung die *Nitronaphtalase*, die Verbindung, welche Laurent durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin erhielt, und das von Mitscherlich entdeckte *Nitrobenzid*. Er gelangte zu dem höchst merkwürdigen Resultate, dafs diese Körper unter dem Einflusse des Schwefelwasserstoffs ihren ganzen Sauerstoffgehalt verlieren, und unter Wasserstoffaufnahme in Verbindungen übergehen, welche in jeder Beziehung den Charakter wahrer organischer Basen darbieten.

Die beiden Basen, welche Zinin nach der beschriebenen Methode erhielt, sind das *Naphtalidam*, für welches Berzelius *) neuerdings den passenderen Namen Naphtalidin vorgeschlagen hat, und das *Benzidam*, welches später für identisch mit dem *Anilin* erkannt wurde. Folgende Zusammenstellung der Formeln zeigt in wie naher Beziehung die ursprünglichen Verbindungen mit den abgeleiteten Producten stehen.

Nitronaphtalase	$C_{20}\,H_7\,N\,O_4$	$= C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ N\,O_4 \end{matrix} \right.$
Naphtalidin	$C_{20}\,H_9\,N$	$= C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ Ad \end{matrix} \right.$
Nitrobenzid	$C_{12}\,H_5\,N\,O_4$	$= C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ N\,O_4 \end{matrix} \right.$
Anilin	$C_{12}\,H_7\,N$	$= C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Ad. \end{matrix} \right.$

Aus dieser Vergleichung ersieht man, dafs sich die Umwandlung, welche durch Schwefelammonium erfolgt, ihrem Endresultate nach einfach als eine Substitution der Elemente des Amids an die Stelle der Elemente der Untersalpetersäure betrachten läfst, ganz abgesehen davon, ob man in diesen Verbindungen Untersalpetersäure und Amid wirklich annehmen will.

Die Entdeckung Zinins ist gewifs eine sehr merkwürdi-

---

*) Jahresbericht XXII. S. 545.

ge, und wird ohne Zweifel in ihren Folgen für die Gruppe der Alkaloide bedeutungsvoll werden. Wenn wir bedenken, wie grofs die Anzahl der bereits bekannten Kohlenwasserstoffe ist, die mehr oder weniger sich alle mit der Salpetersäure zu Verbindungen umsetzen, welche der Nitronaphtalase und dem Nitrobenzid hinsichtlich ihres chemischen Charakters correspondiren, so sieht man, dafs, vorausgesetzt, alle diese Körper erleiden durch die Einwirkung des Schwefelammoniums eine analoge Zersetzung, für die Erzeugung neuer Basen auf diesem Wege eigentlich keine Gränze gegeben ist; und auch die in der Natur vorkommenden, sollte man denken, müssen sich auf diesem Wege erzeugen lassen, wenn es nur gelingt, die geeigneten Kohlenwasserstoffe aufzufinden. Betrachten wir das in den frischen Tabacksblättern enthaltene *Nicotin* und das von Geiger in allen Theilen der Schierlingspflanze (Conium maculatum) aufgefundene *Coniin*, — eine gröfsere Uebereinstimmung, was Eigenschaften und chemischen Charakter anlangt, als sie zwischen diesen flüchtigen Basen und dem Anilin statt findet, kann kaum gedacht werden.

Nach der von Melsens *) corrigirten Ortigosa-Balard-schen Analyse wird das Nicotin durch die Formel :

$$C_{10}\ H_7\ N$$

das Coniin aber nach Ortigosa **) durch die noch zu bestätigende Formel :

$$C_{16}\ H_{16}\ N\ (?)$$

ausgedrückt.

Gelänge es nun, die Kohlenwasserstoffe :

$$C_{10}\ H_6$$

und

$$C_{16}\ H_{15}$$

---

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIX. S. 353.

**) Ebendaselbst. Bd. XLII. S. 313.

auf irgend eine Weise zu erhalten, so würde der künstlichen Darstellung des Nicotins und Coniins keine Schwierigkeit mehr im Wege stehen, indem man die Producte der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf diese Verbindungen mit Schwefelammonium behandelte. Man würde haben:

$$C_{10} \quad H_6 \qquad \text{Unbekannt}$$

$$C_{10} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} \qquad \text{Unbekannt}$$

$$C_{10} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Ad \end{matrix} \right\} = \text{Nicotin}$$

$$C_{16} \quad H_{15} \qquad \text{Unbekannt}$$

$$C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_{14} \\ NO_4 \end{matrix} \right\} \qquad \text{Unbekannt}$$

$$C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_{14} \\ Ad \end{matrix} \right\} = \text{Coniin.}$$

Die hypothetischen Kohlenwasserstoffe, welche bei dieser Bildung vorausgesetzt werden, sind freilich bis jetzt nicht dargestellt, allein wenn man erwägt, wie viele Zersetzungen die Bildung von Kohlenwasserstoffen bedingen, wenn man bedenkt, dafs die trockne Destillation organischer Materien in dieser Hinsicht eine unerschöpfliche Ausbeute zu liefern verspricht, und dafs wir aus diesem Umbildungsprocesse täglich neue, den gesuchten durchaus analoge Verbindungen hervorgehen sehen, so dürfen wir nicht verzweifeln, auch sie zu erhalten, und auf diese Weise in der Zerstörung organischer Verbindungen eine neue Quelle zu begründen, für die Bildung von Producten, welchen wir, auf andern Wegen erzeugt, gleichfalls im Vegetationsprocesse der Pflanze begegnen.

Betrachtungen, wie sie in dem Vorstehenden enthalten sind, veranlafsten uns, eine Reihe von Untersuchungen über die Einwirkung des Schwefelammoniums auf verschiedene Körper zu unternehmen, welche der Nitronaphtalase und dem Nitrobenzid analog die Elemente der Untersalpetersäure enthalten. Es boten sich in dieser Richtung einige Fragen, deren Beant-

wortung uns von Interesse schien. Vor Allem war zu entscheiden, ob die Umbildung, welche Nitronaphtalase und Nitrobenzid erfährt, in der That allen ähnlich constituirten Körpern zukomme. Alsdann mufste untersucht werden, in welcher Weise sich Kohlenwasserstoffe verhalten, in denen mehr als 1 Aeq. Wasserstoff durch die Elemente der Untersalpetersäure ersetzt sind. Hier konnten sehr verschiedene Fälle gedacht werden. Endlich warf sich die Frage auf, von welcher Beschaffenheit die Verbindungen seyn würden, welche die durch die Einwirkung der Salpetersäure aus *Kohlenwasserstoffoxyden* entstehenden Producte bei der Behandlung mit Schwefelammonium zu liefern versprachen.

Von einer Reihe in diesem Sinne angestellter Untersuchungen theilen wir im Folgenden die erste mit. Sie wurde in dem Laboratorium zu Giefsen ausgeführt; wir ergreifen diese Gelegenheit, um Hrn. Prof. Liebig unsere Dankbarkeit für die gütige Unterstützung auszudrücken, welche er uns im Verlaufe dieser Untersuchung hat angedeihen lassen.

Wir begannen unsere Arbeit mit einer sorgfältigen Wiederholung von Zinin's Versuchen über die Bildung des *Naphtalidins*. Wir haben diesen Körper mit allen Eigenschaften, die Zinin beschreibt, nach der von ihm angegebenen Methode erhalten und können seine Angaben in jeder Hinsicht bestätigen. Was die Bildung des *Anilins* aus *Nitrobenzid* auf demselben Wege anlangt, so sind über diese Frage bereits entscheidende Versuche mitgetheilt worden, die, wie zu erwarten stand, genau zu dem Resultate geführt haben, welches Zinin angegeben hat *).

Unter den zahlreichen Kohlenwasserstoffen, die sich nun-

---

*) Vergl. A. W. Hofmann, Untersuchung der organischen Basen im Steinkohlentheeröl. (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XLVII S. 55.)

mehr zu einer Prüfung in gleichem Sinne darboten, wählten wir zunächst zwei, welche ihrer besonders ausgesprochenen Analogie mit dem Benzol halber, für die beabsichtigte Untersuchung ganz vorzüglich geeignet schienen. Diese sind das *Toluol* und *Cumol.*

Die in dem Folgenden mitzutheilenden Versuche betreffen zunächst das Toluol.

Darstellung des Toluols.

Dieser Körper wurde bereits vor mehreren Jahren von Deville *) unter den Destillationsproducten des Tolubalsams aufgefunden und unter dem Namen *Benzoén* beschrieben. Berzelius **) hat für diesen in der That nicht sehr glücklich gewählten Namen die Bezeichnung *Toluin* oder *Toluol* vorgeschlagen, welchen wir für die Folge beibehalten werden.

Wir haben uns bei der Darstellung des Toluols genau an die Angaben Deville's gehalten, welche wir in jeder Beziehung bestätigen können. Achtzehn bis zwanzig Pfunde Tolubalsam wurden in Portionen von vier bis fünf Pfunden in gläsernen Retorten, theils über freiem Feuer, theils in einer Sandkapelle der Destillation unterworfen. Zuerst geht eine kleine Menge Wasser über, alsdann kommt, wenn die Temperatur hoch genug gestiegen ist, eine grofse Quantität Benzoësäure (mit einer kleinen Beimengung von Zimmtsäure) welche in der Vorlage alsbald zu einer weifsen Krystallmasse erstarrt. Sobald das überdestillirende Liquidum nicht mehr fest wurde, wechselten wir die Vorlage, in welcher sich nunmehr eine gelbe Flüssigkeit ***)

*) Ann. de Chim. et Phys. 3 sér. T. III p. 168.

**) Jahresbericht Bd. XXII S. 354.

***) Die in der ersten Vorlage gesammelte Krystallmasse enthält ebenfalls noch eine grofse Menge dieser Flüssigkeit, welche durch einfache Destillation mit Wasser gewonnen werden kann.

condensirte, die nach Deville ein Gemenge von *Toluol* und *benzoësaurem Aethyloxyd* ist. Sobald sie erkaltet war, wobei sie noch eine grofse Menge Benzoësäure absetzte, unterwarfen wir sie einer neuen Destillation, bei welcher nur das bis 130 — 140° übergehende Destillat aufgefangen wurde. Diesem Destillate endlich wurden die letzten Spuren der Benzoësäureverbindung durch wiederholte Rectification über Kalihydrat entzogen.

Die auf diesem Wege erhaltene Flüssigkeit besafs nahezu alle Eigenschaften, welche Deville dem Toluol beilegt. Die Ausbeute, welche wir auf die angegebene Weise erhielten, war indessen im Verhältnifs zu der angewendeten Menge Tolubalsam sehr gering. Wir haben defshalb versucht, das Toluol auf einem anderen Wege zu gewinnen, und obgleich wir zu keinem Resultate gelangt sind, so scheint uns der Versuch dennoch mittheilenswerth, weil er vielleicht einem Anderen vergebliche Mühe erspart.

Gelegentlich seiner Untersuchung über das Gaultheriaöl, hat Cahours *) gefunden, dafs das salicylsaure Methyloxyd bei der Destillation mit Aetzbaryt — *Anisol*, dasselbe Product liefert, welches unter gleichen Umständen aus der isomeren Anissäure sich bildet :

$$\underbrace{C_{16}\,H_8\,O_6}_{\text{Salicylsaures Methyloxyd.}} + 2\,BaO = \underbrace{C_{14}\,H_8\,O_2}_{\text{Anisol.}} + 2\,(CO_2,\,BaO)$$

Diese unerwartete Umbildung des salicylsauren Methyloxyds schien in einer ähnlichen Behandlung der zusammengesetzten Aetherarten überhaupt eine neue Quelle für die Erzeugung mannichfaltiger Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffoxyde anzu-

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. X p. 353.

deuten. Das Anisol unterscheidet sich von dem Toluol nur durch zwei Atome Sauerstoff, welches ersteres mehr enthält:

$$\text{Anisol} = C_{14}\ H_8\ O_2$$
$$\text{Toluol} = C_{14}\ H_8.$$

Die Frage lag nahe, sollte das Toluol nicht erzeugt werden können durch die Einwirkung des Aetzbaryts oder Aetzkalks auf einen Aether, welcher zwei Atome Sauerstoff weniger enthält als das salicylsaure Methyloxyd? Ein solcher Aether ist aber das benzoësaure Methyloxyd:

$$\underbrace{C_{16}\ H_8\ O_4}_{\text{Benzoësaures Methyloxyd.}} + 2\ BaO = \underbrace{C_{14}\ H_8}_{\text{Toluol.}} + 2\ (CO_2,\ BaO)\ ?$$

Deville hat unter den Destillationsproducten des Tolubalsams benzoësaures Aethyloxyd angegeben; wenn man aber erwägt, wie gering der Unterschied in der procentischen Zusammensetzung der Aethyl- und Methylverbindung der Benzoësäure, und dafs Deville den aus seinem Producte dargestellten Alkohol nicht analysirt, auch nicht in Essigsäure verwandelt hat, so war die Vermuthung nicht ungereimt, dafs seine Verbindung kein Benzoëäther, sondern benzoësaures Methyloxyd gewesen sey, welches bei der Destillationstemperatur sich theilweise in *Toluol* und Kohlensäure verwandelt habe.

Betrachtungen dieser Art veranlafsten uns, die Einwirkung des Aetzkalks auf benzoësaures Methyloxyd zu studiren. Als wir die Dämpfe dieses Körpers über in einer Verbrennungsröhre glühenden Aetzkalk leiteten, verdichtete sich in der Vorlage ein Oel, welches von Kalilauge nicht zerlegt wurde. Aus seinem Verhalten aber und aus seiner Analyse ergab sich, dafs dieses Oel nicht *Toluol*, sondern *Benzol* war. Es wurde bei 0° fest und verwandelte sich mit Leichtigkeit in *Anilin*. Die Umbildung, welche das benzoësaure Methyloxyd erleidet, ist also anderer Art. Wahrscheinlich entwickelt sich dabei ölbildendes

Gas oder eine isomere Verbindung, auf welche wir bei dem Versuche, da wir sie nicht erwarteten, keine Acht hatten :

$$\underbrace{C_{16}H_8O_4}_{\text{Benzoësaures Methyloxyd.}} + 2\,CaO = \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol.}} + \underbrace{C_2H_2}_{\text{Oelbildendes Gas.}} + 2(CO_2;\,CaO)\,?$$

Die bei dem salicylsauren Methyloxyd beobachtete Umbildung scheint demnach nur den Aethern der Säuren eigenthümlich, deren Hydrate 6 Atome Sauerstoff enthalten.

Darstellung des Toluidins.

Auch was die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf Toluol anlangt, können wir die Angaben Deville's in jeder Hinsicht bestätigen. Es bildet sich ein dem Nitrobenzid vollkommen analoger, flüssiger Körper. Löst man diese Substanz, das *Nitrotoluid*, in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol und leitet in die Lösung einen Strom von Schwefelwasserstoffsäure, so setzt sich nach einiger Zeit eine prächtige Schwefelkrystallisation ab, und nach mehreren Tagen hat die Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff völlig verloren. Man sättigt von neuem und setzt dieses Verfahren fort, bis der Schwefelwasserstoff nicht mehr verschwindet. Diese Methode ist sehr bequem, aber zeitraubend. Will man die Darstellung beschleunigen, so erhitzt man die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit in einer Retorte zum Sieden, wodurch die Schwefelausscheidung befördert wird, allein begreiflich eine grofse Menge unzerlegten Schwefelwasserstoffs entweicht. Nach der Ausscheidung des Schwefels vereinigt man den Rückstand in der Retorte mit dem Destillate, sättigt von neuem mit Schwefelwasserstoff und wiederholt diese Procedur fünf- bis sechsmal nacheinander.

Die Zerlegung des Nitrotoluids, sowie der ihm ähnlichen Körper durch Schwefelammonium, geht jedoch nur mit Schwie-

rigkeit von Statten. Selbst nach sehr langem Stehen mit Schwefelwasserstoffsäure, oder nach sehr oft wiederholter Destillation, ist immer noch eine kleine Menge unzerlegt, wovon man sich mit Leichtigkeit überzeugt, wenn man die behandelte Flüssigkeit mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure im Ueberschusse versetzt, den Schwefel abfiltrirt und sie mit Aether schüttelt. Nach dem Abdampfen des ätherischen Auszugs erhält man stets eine Portion unzerlegten Nitrotoluids.

Wird die auf die angegebene Weise von dem Nitrotoluid getrennte chlorwasserstoffsäurehaltige Flüssigkeit zur Entfernung des Alkohols bis auf etwa $^1/_3$ ihres ursprünglichen Volumens abgedampft und alsdann mit Kalihydrat der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, aufser Ammoniak ein farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Oel, welches in der Vorlage zu Boden sinkt und nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Dieser Körper ist eine *neue organische Base*, für welche wir den Namen *Toluidin* vorschlagen.

Die Reinigung des Toluidins gelingt sehr leicht. Die mit den Oeltropfen überdestillirte, noch schwach alkoholische Flüssigkeit, enthält noch eine nicht unbeträchtliche Menge dieses Körpers, der auch in Wasser nicht ganz unlöslich ist, aufgelöst. Man übersättigt daher das ganze Destillat mit Oxalsäure, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und behandelt das zurückgebliebene Gemenge von oxalsaurem Ammoniak und oxalsaurem Toluidin mit siedendem absolutem Alkohol, welcher das letztere auflöst, während das Ammoniaksalz ungelöst zurückbleibt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich das oxalsaure Toluidin beinah vollständig in schönen weifsen Nadeln ab. Sie werden etwas gewaschen, in heifsem Wasser gelöst und mit einer concentrirten Kalilösung versetzt. Sogleich scheidet sich die Base in Gestalt farbloser Oeltropfen aus, welche auf die Oberfläche steigend, sich dort zu einer homogenen

Schichte vereinigen und beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse erstarren. Man wirft sie auf ein Filter, wascht, bis die ablaufende Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr zeigt, und prefst den Rückstand zwischen Fliefspapier bis zur Entfernung der letzten Spuren Wasser. Die trockene Krystallmasse braucht nunmehr nur nochmals rectificirt zu werden, um das Toluidin chemisch rein zu erhalten. Die Krystalle schmelzen zuerst, alsdann destillirt eine prachtvolle, das Licht in hohem Grade brechende Flüssigkeit, welche in der Vorlage nach einigen Secunden zu einer farblosen durchsichtigen Krystallmasse erstarrt.

Zusammensetzung des Toluidins.

Die vollkommene Analogie zwischen dem *Benzol* und *Toluol*, welche sich bisher in keiner Richtung verleugnet hat, liefs eigentlich keinen Zweifel über die Zusammensetzung der neuen Base.

Wir haben sie nichtsdestoweniger der Elementaranalyse unterworfen, in der Voraussetzung aber, dafs sie sauerstofffrei, die Bestimmung des Stickstoffs unterlassen.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, wurden folgende Resultate erhalten :

0,1955 Grm. Toluidin gaben
0,5630 » Kohlensäure und
0,1515 » Wasser.

In Procenten :

Kohle	78,53
Wasserstoff	8,61.

Mit diesen Zahlen stimmt die Formel :

$$C_{14}\ H_9\ N$$

überein, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

		Theorie		Versuch
14 Aeq. Kohle	1050,0	— 78,38	—	78,53
9 » Wasserstoff	212,5	— 8,39	—	8,61
1 » Stickstoff	177,0	— 13,23	—	12,86
	1339,5	— 100,00	—	100,00.

Um diese Formel zu controliren, stellten wir die Doppelverbindung der Base mit Platinchlorid dar. Bei der Verbrennung der schön krystallisirten Verbindung, wurden folgende Resultate erhalten :

0,4337 Grm. Platindoppelsalz hinterliefsen 0,1372 Grm. = 31,36 pC. Platin.

Abgeleitetes Atomgewicht : 1359,50.

Theoretisches Atomgewicht : 1339,5.

Die Uebereinstimmung ist hinreichend.

Die Bildung des Toluidins aus dem Nitrotoluid ist demnach dem Uebergang des Nitrobenzids in Anilin vollkommen analog :

$$\underbrace{C_{14}\ H_7\ N\ O_4}_{\text{Nitrotoluid.}} + 6\ SH = \underbrace{C_{14}\ H_9\ N}_{\text{Toluidin.}} + 4\ HO + 6\ S$$

Eigenschaften des Toluidins.

Die neue Base wird, wie bereits bemerkt worden, durch Destillation in Gestalt einer farblosen Krystallmasse erhalten. Aus einer heifsgesättigten Lösung in wasserhaltigem Alkohol, schiefst sie beim Erkalten in grofsen breiten Blättern an, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Mit derselben Leichtigkeit, wie in *Alkohol*, löst sie sich in *Aether*, in *Holzgeist*, *Aceton*, *Schwefelkohlenstoff*, *fetten und ätherischen Oelen*. Auch *Wasser* löst eine kleine Menge Toluidin, besonders beim Erwärmen; nach einiger Zeit scheidet es sich in äufserst feinen Blättchen aus, welche prachtvoll in den Regenbogenfarben spielen. Durch Schütteln mit Aether, wird dieser Lösung das Toluidin entzogen.

Die Base besitzt einen weinartigen, aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. Die merkwürdige Uebereinstimmung, hinsichtlich Geruch und Geschmack, welche Toluol und

Benzol, sowie Nitrotoluid und Nitrobenzid darbieten, finden wir auch zwischen Toluidin und Anilin wieder. Durch den Geruch können beide Basen schlechterdings nicht von einander unterschieden werden.

Auf Curcumapapier hat das Toluidin keine Wirkung. Das Pigment der Dahlien färbt es grün. Geröthetes Lackmuspapier wird schwach gebläut.

Das Toluidin ist schwerer als Wasser. Es verdampft bei allen Temperaturen; ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab, über die Krystalle gehalten, hüllt sich in weifse Nebel ein. Dieselbe Erscheinung erfolgt, obwohl in schwächerem Grade, mit Salpetersäure. Mit der Hand zwischen Papier geprefst, erzeugt es auf demselben einen fettigen Fleck, der schon nach wenigen Augenblicken verschwindet. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 40° C. Der Siedpunkt wurde genau zu 198° C gefunden.

Vor einigen Jahren hat Kopp *) auf die merkwürdige Beziehung aufmerksam gemacht, welche zwischen den Siedpunkten von Körpern Statt findet, deren Zusammensetzung sich durch eine constante Summe von Aequivalenten derselben Bestandtheile von einander unterscheidet. Er fand z. B., dafs die Differenz der Siedpunkte von je zwei Verbindungen, welche sich durch 2 Aeq. Kohle und 2 Aeq. Wasserstoff ($C_2 H_2$) unterscheiden, constant 19° beträgt. Er wiefs diefs zuerst durch die Vergleichung der Siedpunkte einer grofsen Anzahl von Aethyl- und Methylverbindungen nach, nächstdem aber auch an verschiedenen Säurehydraten, deren Zusammensetzung um $C_2 H_2$ differirt. Seitdem hat sich diese Beziehung zwischen einer Reihe neuentdeckter Aether und Säuren vollkommen bestätigt; allein sie scheint, worauf bereits Kopp und neuerdings Fehling **) aufmerksam

*) Ann der Chem. und Pharm. Bd. XLII S. 79.

**) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. LIII S. 410.

gemacht hat, nur zwischen Körpern von analogem Charakter zu bestehen.

In dem Benzol und Toluol und ihren Abkömmlingen haben wir ebenfalls zwei Reihen analoger Verbindungen, deren Zusammensetzung sich durch die constante Differenz C_2 H_2 unterscheidet. Es war von Interesse, die Siedpunkte dieser Körper in dem angedeuteten Sinne zu vergleichen:

	Siedpunkt:		Differenz:
Benzol	86°	Mitscherlich	22
Toluol	108°	Deville	
Nitrobenzid	213°	Mitscherlich	12
Nitrotoluid	225°	Deville	
Anilin	182°	A. W. Hofmann	16.
Toluidin	198°	M. und H.	

Diese Vergleichung weist auf eine unzweideutige Art nach, dafs die Kopp'sche Regel auch für die genannten Körpergruppen gilt. Die Unterschiede rühren offenbar von Beobachtungsfehlern her. Was den Siedpunkt des Nitrobenzids und des Nitrotoluids anlangt, so kann die etwas beträchtliche Abweichung nichtsdestoweniger nicht auffallen, da man weifs, mit welcher Leichtigkeit sich Körper dieser Art bei der Destillation zerlegen. Wahrscheinlich liegt der Siedpunkt des Nitrotoluids höher. Auch die Siedpunktsbestimmung des Toluols von Deville scheint nicht ganz richtig zu seyn. In einer demnächst folgenden Abhandlung werden wir beweisen, dafs das Dracyl, ein von Boudault und Glénard*) aus dem Drachenblut durch trockne Destillation erhaltener Kohlenwasserstoff, mit dem Toluol identisch ist. Boudault und Glénard geben aber als Siedpunkt ihrer Flüssigkeit 106° an. Dieser Angabe zu Folge würde die Differenz nur 20° betragen.

In dem Vorhergehenden findet eine Unsicherheit ihre Erle-

---

*) Journ. de pharm. et de chim. 3 sér. T. VI p. 250.

digung, welche bisher hinsichtlich des Siedpunkts des Anilins geherrscht hat. Nach Fritzsche siedet das Anilin bei 228°; sein Product war aus Indigo dargestellt. Die obige Angabe bezieht sich auf Anilin, welches aus Steinkohlentheer gewonnen worden war. Aus dem Vorhergehenden erhellt in unzweideutiger Weise, dafs die Angabe Fritzsche's auf einem Irrthume beruht.

Das Toluidin theilt mit dem Anilin, wie überhaupt mit den auf diesem Wege dargestellten Basen, die Eigenschaft, in saurer Lösung dem Fichtenholz und Hollundermark eine intensiv gelbe Farbe zu verleihen. Dagegen zeigt es nicht die schöne Reaction mit *Chlorkalklösung*, welche das Anilin charakterisirt. Eine wässerige Toluidinlösung, mit unterchlorigsaurer Kalklösung gemischt, färbt sich nur schwach röthlich. Auch in seinem Verhalten gegen rauchende *Salpetersäure* und gegen *Chromsäure* unterscheidet es sich von dem Anilin. Mit Salpetersäure färbt es sich tiefroth, während Anilin eine indigoblaue Farbe annimmt. Mit *Chromsäure* entsteht ein röthlich brauner Niederschlag, welcher chromsaures Toluidin zu seyn scheint. Es entzündet sich nicht mit Chromsäurekrystallen.

Was das Verhalten des Toluidins gegen die Auflösungen der Metalloxyde anlangt, so ist hierüber folgendes zu bemerken.

Schwefelsaures Kupferoxyd und *Kupferchlorid* erzeugen in's Grüne spielende Niederschläge von etwas krystallinischem Ansehen.

Aus *Eisenchlorid* scheidet das Toluidin beim Erwärmen Eisenoxydhydrat.

Durch Zusatz von *salpetersaurem Silberoxyd* schlägt sich eine weifse krystallinische Fällung nieder — offenbar ein Doppelsalz — welches sich aber sehr leicht schwärzt.

Mit *Platin-* und *Palladiumchlorid* entstehen prachtvolle orangegelbe, krystallinische Niederschläge, von denen der letztere eine etwas lichtere Farbe hat, als ersterer.

Mit den übrigen Reagentien liefert das Toluidin keine besonders bemerkenswerthen Erscheinungen.

Verbindungen des Toluidins.

Dieselbe aufserordentliche Krystallisationsfähigkeit, welche wir bei dem Anilin kennen gelernt haben, zeichnet auch die Toluidinsalze aus. Eine alkoholische Lösung der Base erstarrt mit den Auflösungen der meisten Säuren zu krystallinischen Massen, welche nur aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt zu werden brauchen, um in guten Krystallen erhalten zu werden. Die Salze sind geruchlos und aufser dem Palladium- und Platinsalz sämmtlich farblos. An der Luft, besonders im feuchten Zustande, färben sie sich schnell rosenroth, wie die des Anilins. Durch die ätzenden und kohlensauren Alkalien, eben so durch Ammoniak, werden sie mit der gröfsten Leichtigkeit zerlegt; das Toluidin scheidet sich als krystallinisches Gerinsel aus.

Hinsichtlich ihrer Constitution gleichen die Toluidinsalze vollkommen den Anilin- und Ammoniaksalzen.

Schwefelsaures Toluidin.

$$SO_3 + C_{14} H_9 N, HO.$$

Toluidin wird in Aether gelöst und mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Es entsteht sogleich ein blendend weifser, krystallinischer Niederschlag, welchen man abfiltrirt und mit etwas Aether wascht. Das Salz ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether.

Bei der Analyse gaben:

0,4102 Grm. schwefelsaures Toluidin

0,3015 Grm. schwefelsauren Baryt = 25,22 pC. wasserfreier Schwefelsäure.

Dieses Resultat stimmt mit der Formel :

$$SO_3 + C_{14} H_9 N, HO,$$

wie folgende Vergleichung zeigt :

		Theorie				Versuch
1 Aeq.	Schwefelsäure	500,0	—	25,60	—	25,22
1 »	Toluidin	1339,5	—	68,67	—	—
1 »	Wasser	112,5	—	5,73	—	—
		1952,0	—	100,00.		

Saures oxalsaures Toluidin.

$$2 C_2 O_3 + C_{14} H_9 N, HO + 2 aq.$$

Das Salz, welches man durch Vermischen von einer Auflösung von Toluidin in Alkohol mit einem Ueberschusse von Oxalsäure erhält, ist das saure Salz. Es stellt feine, seideglänzende Nadeln dar, welche schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether sind. In siedendem Wasser und Weingeist ist das Salz leichter löslich. Die Auflösung hat eine sehr stark saure Reaction und einen salzigen, hintennach unangenehm brennenden Geschmack.

Bei der Verbrennung dieses Salzes mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Zahlen erhalten :

0,3975 Grm. oxalsaures Toluidin gaben
0,7575 » Kohlensäure und
0,2120 » Wasser.

In Procenten :

Kohle	51,99
Wasserstoff	5,90

Mit diesen Zahlen steht die Formel eines sauren Oxalates :

$$2 C_2 O_3 + C_{14} H_9 N, HO + 2 aq.$$

in vollkommenem Einklange.

			Theorie				Versuch
18 Aeq.	Kohle	1350	—	52,37	—	51,99
12 »	Wasserstoff	150	—	5,82	—	5,90
1 »	Stickstoff	177	—	6,97		
9 »	Sauerstoff	900	—	34,84		
		2577	—	100,00.		

Um diese Formel zu controliren, wurde der Oxalsäuregehalt des Salzes bestimmt. Durch Auflösen in siedendem Wasser, Uebersättigen mit Ammoniak und Fällung mit Chlorcalcium gaben:

0,4835 Grm. oxalsaures Salz

0,2330 » kohlensauren Kalk, entsprechend

34,33 pC. wasserfreier Oxalsäure.

		Theorie				Versuch
2 Aeq.	Oxalsäure	900,00	—	34,92	—	34,33
1 »	Toluidin	1339,50	—	52,01		—
3 »	Wasser	337,50	—	13,07		—
		2577,00	—	100,00.		

Das untersuchte Salz hat demnach in der That genau die Constitution des sauren oxalsauren Ammoniaks. Naphtalidin und Chloranilin *) bilden Salze von derselben Zusammensetzung.

Chlorwasserstoffsaures Toluidin.

$$Cl\,H,\ C_{14}\,H_9\,N.$$

Man erhält es durch Auflösung von Toluidin in Salzsäure und Verdampfung der Lösung. Beim Erkalten der sehr concentrirten Lösung scheiden sich schuppige Krystalle aus, welche im reinen Zustande weifs sind, sich an der Luft aber sehr schnell gelb färben. Sie lösen sich mit grofser Leichtigkeit in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Die Lösung reagirt sauer.

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. LIII S. 22.

Werden die Krystalle in einer Röhre gelinde erhitzt, so sublimiren sie wie Salmiak.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten :
0,3590 Grm. chlorwasserstoffsaures Toluidin gaben
0,3568 » Chlorsilber, entsprechend
25,29 pC. Chlorwasserstoffsäure,

welches sehr gut mit der Formel :

$$Cl\,H, C_{14}\,H_9\,N$$

übereinstimmt.

	Theorie				Versuch
1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure	455,15	—	25,36	—	25,29
1 » Toluidin	1339,50	—	74,64		
	1794,65	—	100,00.		

Toluidinplatinchlorid.

$$Cl\,H, C_{14}\,H_9\,N + Cl_2\,Pt.$$

Eine Auflösung von Toluidin in Chlorwasserstoffsäure gesteht, beim Vermischen mit Platinchlorid, zu einem orangegelben Brei von Krystallflittern. Sie wurden mit einer Mischung von Alkohol und Aether gewaschen und im Wasserbade getrocknet. Die Analyse, deren Detail bereits bei der Atomgewichtsbestimmung angeführt wurde, gab 31,36 pC. Platin. Die Formel :

$$Cl\,H, C_{14}\,H_9\,N + Cl_2\,Pt$$

verlangt 31,51 pC. Platin.

Die übrigen Salze des Toluidins haben wir nicht näher untersucht. Das salpetersaure sowohl als das phosphorsaure krystallisiren.

Zersetzungsproducte des Toluidins.

Nichts wäre uns erwünschter gewesen, als die Möglichkeit die Metamorphosen, welche das Toluidin unter dem Einflusse der Agentien erleidet, nach allen Richtungen hin einer gründ-

lichen Prüfung zu unterwerfen. Die Schwierigkeit, diesen Körper in hinlänglicher Menge für eine solche Untersuchung hervorzubringen, trat jedoch diesem Wunsche hindernd in den Weg. Indem wir daher diese Arbeit bis auf weiteres aufschieben, wollen wir hier nur noch einige Beobachtungen mittheilen, welche wir im Laufe der Untersuchung zu machen Gelegenheit hatten.

Werden die Dämpfe von Toluidin über schmelzendes *Kalium* geleitet, so bildet sich unter lebhafter Feuererscheinung *Cyankalium*.

Beim Kochen mit concentrirter *Salpetersäure* zerlegt sich das Toluidin unter heftiger Entwicklung von salpetriger Säure. Wird die concentrirte Lösung mit Wasser vermischt, so schlagen sich schwefelgelbe Flocken eines Körpers nieder, welcher durch Behandlung mit Alkalien sich mit braunrother Farbe löst und durch Säuren aus dieser Lösung wieder abgeschieden wird. Sein Verhalten zeigt viel Analogie mit der Pikrinsalpetersäure, indessen sind wir bis jetzt nicht im Stande, etwas Genaueres über diese Substanz mitzutheilen.

Wird Toluidin mit *Brom* übergossen, so erfolgt eine äufserst heftige Reaction, die Masse erwärmt sich und stöfst eine grofse Menge von Bromwasserstoffsäure aus. Erhitzt man das neugebildete Product in einer Probirröhre, so sublimiren in den oberen Theil derselben weifse glänzende Nadeln einer bromhaltigen Verbindung. Diese Krystalle sind löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Sie besitzen keine basischen Eigenschaften mehr und verhalten sich in jeder Beziehung wie das Tribromanilin, dem sie höchst wahrscheinlich auch in ihrer Zusammensetzung correspondiren. Wir konnten jedoch nicht genug von dieser Substanz darstellen, um die Formel:

$$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} N$$

durch das Experiment zu verificiren.

Die Einwirkung des Chlors wurde bis jetzt gar nicht versucht; es ist jedoch beinahe mit Sicherheit anzunehmen, dafs sich in dieser Reaction neben Trichlorotoluidin abgeleitete Substitutionsproducte des Anisols erzeugen werden. —

Wir besitzen in der Indigo-, in der Salicyl- und Phenylfamilie drei wohluntersuchte Gruppen von organischen Körpern, welche auf die mannichfaltigste Art mit einander im Zusammenhange stehen.

Diesen Gruppen scheint eine andere grofse Reihe von correspondirenden Verbindungen, von der ersten nur um C_2H_2 verschieden, parallel zu laufen, in welcher sich jedoch bis jetzt noch vielfältige Lücken zeigen, namentlich fehlt die Indigogruppe im Augenblicke noch ganz. In dem Toluidin haben wir ein Glied beschrieben, welches bis jetzt unbekannt war; die übrigen fehlenden werden sicherlich ebenfalls in der Kürze aufgefunden werden.

Das Folgende ist eine Uebersicht dieser beiden Reihen von Verbindungen:

Indigo-, Salicyl- und Phenylreihe.		Anisylreihe etc.	
Indigo	$C_{16}H_5NO_2$.		
Isatin	$C_{16}H_5NO_4$.		
Chlorisatin	$C_{16}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}NO_4$.		
Dichlorisatin	$C_{16}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}NO_4$.		
Salicylsäure	$C_{14}H_6O_6$	Anisinsäure	$C_{16}H_8O_6$.
Bromosalicyls.	$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\Br\end{matrix}\right\}O_6$	Bromanisinsäure	$C_{16}\left\{\begin{matrix}H_7\\Br\end{matrix}\right\}O_6$.
Dibromosalicyls.	$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_2\end{matrix}\right\}O_6$.		
Tribromosalicyls.	$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_3\end{matrix}\right\}O_6$.		

Nitrosalicylsäure (Indigosäure)	$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_6$	Nitranisinsäure	$C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_6$.
		Bromonitranisins.	$C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Br \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_6$.
Phenol (Phenylhydrat)	$C_{12} \; H_6 \; O_2$	Anisol	$C_{14} \; H_8 \; O_2$.
Bromophenol (acide bromophénasique)	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Br \end{matrix} \right\} O_2$	Bromanisol	$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ Br \end{matrix} \right\} O_2$ (?)
Dichlorophenol (acide chlorophénesique)	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O_2$	Dibromanisol	$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} O_2$.
Trichlorophenol (acide chlorophénisique)	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O_2$		
Pentachlorophenol (acide chlorophénusique)	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl^5 \end{matrix} \right\} O_2$		
Dinitrophenol (acide nitrophénesique)	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ 2NO_4 \end{matrix} \right\} O_2$	Dinitranisol	$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ 2NO_4 \end{matrix} \right\} O_2$.
Trinitrophenol Pikrinsalpetersäure.	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ 3NO_4 \end{matrix} \right\} O_2$		
Anthranilsäure	$C_{14} \; H_7 \; NO_4$.		
Salicylige Säure	$C_{14} \; H_6 \; O_4$.		
Benzoësäure	$C_{14} \; H_6 \; O_4$		
Nitrobenzoës.	$C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_4$		
Benzol	$C_{12} \; H_6$	Toluol	$C_{14} \; H_8$.
Sulfobenzid	$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ SO_2 \end{matrix} \right\}$	Sulfotoluid	(?)
Sulfobenzidunterschwefels. wasserfr.	$C_{12} \; H_5 \; S_2 \; O_5$	Sulfotoluidunterschwefels. wasserfr.	$C_{14} \; H_7 \; S_2 \; O_5$

Producte der Einwirkung des Chlors auf Toluol.

$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$

$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_3\end{matrix}\right\} + ClH$

$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\} + 2ClH$

$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_5\end{matrix}\right\} + 3ClH$

$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_6\end{matrix}\right\}$

Chlorbenzol	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\} + 3ClH$		
Chlorbenzid	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}$		
Nitrobenzid	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}$	Nitrotoluid	$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_7\\NO_4\end{matrix}\right\}$
Binitrobenzid	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\2NO_4\end{matrix}\right\}$	Binitrotoluid	$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\2NO_4\end{matrix}\right\}$
Azobenzid	$C_{12}\ H_5\ N$		
Anilin	$C_{12}\ H_7\ N$	Toluidin	$C_{14}\ H_9\ N$
Bromanilin	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}N$		
Dibromanilin	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\Br_2\end{matrix}\right\}N$		
Tribromanilin	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_3\end{matrix}\right\}N$	Tribromotoluidin (?).	
Chlorodibromanilin	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_2\\Br\end{matrix}\right\}N$		
Nitranilin	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}N$		

Wir haben am Schlufs dieser Tabelle einen Körper angereiht, der bis jetzt nicht beschrieben ist. Es ist dieser das *Nitranilin* :

$$C_{12} \left. \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} N$$

Anilin, in welchem die Elemente der Untersalpetersäure an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff getreten sind. — Bei einer gemeinschaftlichen Fortsetzung der Untersuchung über die Substitutionsproducte des Anilins, welche der eine von uns vor Kurzem veröffentlicht hat *), versuchten wir, diese Verbindung auf verschiedenen Wegen hervorzubringen. Wir gelangten zu einem vollkommen befriedigenden Resultate, indem wir Schwefelammonium auf *Binitrobenzid* einwirken liefsen. — Die neue Verbindung, in welcher sich die elektropositiven Eigenschaften des Anilins erhalten haben, krystallisirt, bildet krystallisirbare Salze von derselben Constitution wie die Anilinsalze und läfst sich destilliren. Die Chemie hat bis jetzt kein Analogon des Nitranilins aufzuweisen. Es ist die erste Basis, in welcher sich trotz dem Eintritt der Untersalpetersäure die elektropositiven Eigenschaften noch vorfinden, und verdient in dieser Beziehung gewifs die Aufmerksamkeit der Chemiker. Wir werden auf diesen Körper in einer besonderen Abhandlung zurückkommen.

Zum Schlusse dieser Untersuchung wollen wir noch auf eine merkwürdige Bildungsweise des Anilins aufmerksam machen, welche wir im Verlaufe unserer Versuche entdeckt haben. Die Chemiker kennen die interessante Verbindung, welche Mitscherlich in einer seiner ausgezeichneten Abhandlungen über die Abkömmlinge der Benzoësäure, unter dem Namen *Azobenzid* beschrieben hat. Er erhielt diese Verbindung durch Destillation einer Auflösung

---

*) Hofmann, Metamorphosen des Indigo's (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. LIII S. 1.)

von Nitrobenzid in alkoholischer Kalilösung neben anderen Producten, welche er nicht näher untersucht hat.

Das Azobenzid unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von dem Anilin nur durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Wasserstoff :

Anilin	$C_{12}\ H_7\ N$
Azobenzid	$C_{12}\ H_5\ N.$

Um zu sehen, ob vielleicht nicht ein näherer Zusammenhang zwischen diesen beiden Substanzen Statt finde, haben wir das Azobenzid wiederholt in grofser Menge nach Mitscherlich's Verfahren dargestellt. Wir erhielten seine Verbindung mit allen Eigenschaften, welche dieser Chemiker beschreibt.

Bei einer genaueren Untersuchung der Nebenproducte, welche sich bei diesem Processe bilden, stellte sich heraus, dafs sich hierbei neben anderen Substanzen ebenfalls eine sehr grofse Menge von *Anilin* erzeugt. Der Rückstand enthält eine beträchtliche Quantität *Oxalsäure.*

Diese Beobachtung scheint einigen näheren Aufschlufs über die Bildungsweise des Azobenzids zu geben, wenn man annimmt, dafs sich die Oxalsäure aus dem Alkohol auf Kosten des Sauerstoffs des Nitrobenzids gebildet habe. 2 Aeq. Nitrobenzid und 1 Aeq. Alkohol enthalten die Elemente von 1 Aeq. Azobenzid, 1 Aeq. Anilin, 2 Aeq. Oxalsäure und 2 Aeq. Wasser, wie sich aus folgender Gleichung ergiebt :

$$\underbrace{2\ C_{12}\ H_5\ N\ O_4}_{\text{Nitrobenzid.}} + \underbrace{C_4\ H_5\ O,\ HO}_{\text{Alkohol.}} = \underbrace{C_{12}\ H_5\ N}_{\text{Azobenzid.}} + \underbrace{C_{12}\ H_7\ N}_{\text{Anilin.}}$$

$$+ 2\ \underbrace{(C_2\ O_3,\ HO)}_{\text{Oxalsäure.}} + 2\ HO.$$

Wir sind weit entfernt, diese Gleichung als den wahren Ausdruck der in Rede stehenden Umsetzung zu betrachten. Es bilden sich gleichzeitig noch andere Producte; ferner tritt das

Anilin unter den Destillationsproducten früher auf, als sich im Rückstande in der Retorte eine Spur von Oxalsäure nachweisen läfst. Der wahre Vorgang kann erst dann ermittelt werden, wenn alle Producte genau studirt sind, welche in dieser complicirten Reaction sich bilden.

Wir sind in diesem Augenblick mit dieser Untersuchung beschäftigt und werden in der Kürze die näheren Ergebnisse derselben mittheilen.

Ueber hippursaure Salze;

von *H. Schwarz* aus Merseburg.

Bei der grofsen Bedeutung, welche in der neueren Zeit, die Säuren des Harns, die Harnsäure und Hippursäure, für die physiologische Chemie gewonnen haben, mufs es auffallen, dafs die Salze dieser beiden Säuren bis jetzt noch keine ausgedehntere Bearbeitung erfahren haben. In der Absicht, diese Lücke wenigstens theilweise auszufüllen, unternahm ich die Untersuchung einer Reihe von hippursauren Salzen, deren Resultate ich in Folgendem mittheile. Diese Untersuchung wurde in dem Laboratorium zu Giefsen ausgeführt; ich hatte mich im Verlauf derselben stets des Raths und Beistands des Hrn. Prof. Liebig zu erfreuen, wofür ich mich ihm zu innigstem Danke verpflichtet fühle.

I. *Die Hippursäure.*

Nach der von Prof. Liebig angegebenen Methode stellte ich mir dieselbe durch Eindampfen des Pferdeharns auf 1/[illegible] — 1/[illegible] seines Volumens, Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure und Reinigen der herauskrystallisirten Säure dar. Höchst selten kam mir

ein Harn vor, der, wie Prof. **Böttger** angiebt, schon ohne Abdampfen Hippursäure liefert. Die Reinigung versuchte ich zuerst durch Chlorkalklösung zu bewirken. Aber, nachdem mir einmal mein ganzer Vorrath von Hippursäure auf diese Weise in Benzoësäure übergegangen war, mufste ich nothwendig von dieser Methode ablassen.

Die Reinigung durch Knochenkohle hatte durch die Schwierigkeit, den hippursauren Kalk herauszuwaschen, viel Verlust zur Folge. Schon bessere Resultate gab mir die Reinigung durch frischgefällte Thonerde. Die schon einmal umkrystallisirte Hippursäure wurde in überschüssigem kohlensaurem Kali gelöst und mit einer Lösung von Alaun versetzt. Das überschüssige kohlensaure Kali fällte Thonerdehydrat, das sich innig mit dem Farbstoff verband, so dafs eine schon sehr bedeutend entfärbte Flüssigkeit durch das Filtrum ging. Die Methode jedoch, bei der ich endlich stehen blieb, und die mir sehr gute Resultate gab, war folgende: Die rohe Hippursäure wurde mit Kalkmilch zum Sieden erhitzt, wo schon der gröfste Theil des Farbstoffes, mit dem überschüssigen Kalk verbunden, zurückblieb, das Filtrat alsdann mit überschüssigem kohlensaurem Kali oder Natron gefällt, aufgekocht, filtrirt und nun von neuem mit einem Kalksalz, z. B. Chlorcalcium, im Ueberschusse versetzt; endlich wurde die Säure durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen. Der jedesmal entstehende kohlensaure Kalk verband sich so innig mit dem Farbstoff, dafs nach höchstens zweimaligem Umkrystallisiren die Säure schon blendend weifs erhalten wurde.

Es kam übrigens einigemal der Fall vor, dafs die Hippursäure mit Benzoësäure verunreinigt war, was durch zu starke Hitze beim Eindampfen veranlafst seyn mochte. Diese wurde leicht und mit geringem Verlust an Hippursäure durch Ausziehen mit Aether entfernt, der die Benzoësäure sehr leicht, die Hippursäure in geringem Mafse auflöste. Ob man Benzoësäure oder Hippursäure in der Flüssigkeit vor sich hatte, erkannte man

hauptsächlich daran, dafs die Benzoësäure aus concentrirten und kalten Lösungen auf Säurezusatz milchig und erst später krystallinisch sich abschied, während die Hippursäure in allen diesen Fällen in deutlichen, langen und oft gekreuzten Nadeln herausfiel. Das Mikroskop, unter dem die Hippursäure meist in kleinen quadratischen Prismen mit vierflächig zugespitzten Enden, die Benzoësäure in breiten Blättern oder auch ganz dendritisch erscheint, giebt zuletzt immer den besten Aufschlufs. Auch konnte man schon aus der Entwickelung von Ammoniak beim Zusatz von Kalkmilch beurtheilen, ob die Hippursäure (indem sie nebenbei ein Ammoniaksalz bildete) in Benzoësäure übergegangen war; in frischem Harn bewirkte Kalkzusatz nur eine fast unmerkliche Entwickelung von Ammoniak. Die übrigen Reactionen, die Bildung von Cyanwasserstoffsäure, des bekannten rothen Oels, des Tonkabohnengeruchs beim Erhitzen, bestätigten immer die Annahme von Hippursäure.

Wie oben erwähnt, habe ich die Hauptmasse der Hippursäure aus dem Pferdeharn gewonnen. Es waren nicht stark beschäftigte Pferde aus dem hiesigen Universitätsmarstall, von denen er durch einen kleinen Handgriff leicht unmittelbar aufgefangen werden konnte. Die meisten Pferde haben nämlich die Gewohnheit, unmittelbar nachdem ihnen die Streu gemacht, Harn zu lassen. Man braucht also nur diesen Zeitpunkt zu beobachten, um mit Leichtigkeit bedeutende Quantitäten aufzufangen. Der Harn zeichnete sich durch seine merkwürdige ölartige Consistenz aus; durch Kochen schied sich eine bedeutende Menge Schleim und Schmutz ab.

Aufserdem versuchte ich noch den Harn von Rindvieh, der mir mit grofser Liberalität vom Hrn. Oekonomen Koch dahier gestellt wurde. Der unmittelbar frisch aufgefangene, sehr wässerige Harn gab aber im Verhältnifs zu seiner Menge eine kaum zu beachtende Spur von Hippursäure. So mufste ich denn von dem Gedanken abstehen, hieraus mein Material darzustellen.

Ob hieran die Fütterung der Kühe durchweg mit Brandweinspühligt Schuld gewesen, wage ich nicht zu entscheiden.

Durch die Anwesenheit eines schönen Elephanten hier in Giefsen ward ich in den Stand gesetzt, nachzuweisen, dafs, wie diefs auch nicht anders vorauszusetzen war, der Harn dieses Thieres eine ziemlich beträchtliche Quantität Hippursäure enthält. Erstaunt war ich über die ungemeine Menge von Hippursäure, welche der Kameelharn enthält. Freilich ist der wenige Harn desselben (circa 4 Unzen den Tag) auch ungemein concentrirt.

Um endlich die Versuche von Ure zu wiederholen, nahm ich mehrmals des Abends 1 — 2 Drachmen Benzoësäure. Ohne die mindesten unangenehmen Folgen zu verspüren, wie diefs die so höchst geringe Dosis, welche die Aerzte als stark aufregendes Mittel zu verordnen pflegen, doch wahrscheinlich machte, erhielt ich am andern Morgen einen sehr sauer reagirenden Harn (12½ CC. brauchten 46 — 50 Tropfen gesättigtes Barytwasser zur Neutralisation, während beim normalen Harn schon 24 Tropfen genügten), der auf Zusatz von Säure schön rosenroth gefärbte Krystalle von Hippursäure fallen liefs. Durch Aether wurde aus dem zur Syrupsdicke eingedampften Harn, nach der bekannten Methode von Prof. Liebig, schon ohne Zusatz von Salzsäure, auch etwas freie Hippursäure ausgezogen.

Als einem Hunde freie Hippursäure eingegeben wurde, schien diese unverändert durchzugehen. Wenigstens liefs sie sich in seinem Harn nach obiger Methode nachweisen; sie konnte freilich schon vorhanden gewesen seyn.

Die Analyse einer sehr schönen Probe von Hippursäure, die ich der Güte des Hrn. Prof. Böttger in Frankfurt verdankte, gab ganz dieselben Resultate, wie die früheren des Hrn. Prof. Liebig.

Die Salze wurden durchweg aus vollkommen reiner Hippursäure dargestellt, wefswegen das Reinigen derselben mir

keine weiteren Schwierigkeiten machte. Hauptsächlich interessant schien mir noch zu seyn die Aehnlichkeit vieler derselben mit den Salzen der Fumarsäure. Wenn man die Hippursäure nach Fehling als einen Paarling des Benzamids mit einer der Modificationen der Aepfelsäure betrachtet, so tritt darnach, wie diefs bei vielen Paarlingen der Fall ist, das Benzamid ganz einfach in die Zusammensetzung der fumarsauren Salze ein.

II. *Neutrales hippursaures Kali.*

$$KaO + \overline{Hi} + 2\ aq.$$

Ich erhielt diefs Salz, indem ich Hippursäure in kohlensaurem Kali auflöste und den Ueberschufs von kohlensaurem Kali durch vorsichtiges Hinzufügen einer Lösung von Hippursäure in heifsem Wasser neutralisirte; dafs dabei ein Ueberschufs von Hippursäure zugefügt war, ergab sich aus dem Herauskrystallisiren des unten erwähnten sauren Kalisalzes. Nachdem Letzteres abgeschieden war, wurde das neutrale Salz mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und mit Aether abgewaschen. Als ein Theil des Salzes nun mit dem Filter bei ungefähr 40° C. getrocknet wurde, flofs die ganze Masse, da es im warmen Aether etwas löslich war, zu einer klebrigen Substanz zusammen, die sich nicht vom Papier trennen liefs. Das abgewaschene Salz wurde daher nochmals in Wasser gelöst und nun zur Trockne verdunstet. Es stellte sehr schwach gelblich gefärbte, darmartig gewundene krystallinische Rinden dar; unter dem Mikroskop ergaben sich die Krystalle als schiefe rhombische Prismen. Die gelbliche Färbung war nicht zu vermeiden, da selbst vollkommen weifse Hippursäure durch die kleine Spur von anhängendem Farbstoff mit Kali sich zu einer stark gefärbten Flüssigkeit auflöste. Ueberhaupt scheint der Farbstoff durch freie Alkalien stark gebräunt, durch Säuren geröthet zu werden. Diese Färbung übt übrigens keinen Einflufs auf die Analyse.

Die Substanz wurde zuerst über Schwefelsäure getrocknet, verbrannt und das Kali darin als schwefelsaures Kali bestimmt; sodann wurde sie bei 100° getrocknet, wieder verbrannt und ebenso das Atomgewicht bestimmt. Diese unter sich übereinstimmenden Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0,4581 über Schwefelsäure getrocknet, gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,1775 Grm. Wasser und 0,7690 Grm. Kohlensäure.

II. 0,3769 über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1388 Grm. schwefelsaures Kali.

III. 0,7695 über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° C 0,0582 Wasser.

IV. 0,3925 bei 100° getrocknet, gaben 0,1368 Wasser und 0,7135 Kohlensäure.

V. 0,2082 bei 100° getrocknet, gaben 0,0837 schwefelsaures Kali.

Diefs in Procenten berechnet, giebt folgende Zusammensetzung:

1) *Wasserhaltiges Salz* = $KaO + \overline{Hi} + 2$ aq.

		Theorie		Versuch		
				I.	II.	III.
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350	45,888	45,784		
10 „	Wasserstoff	125,0	4,255	4,300		
1 „	Kali	589,91	20,075		19,912	
2 „	Wasser	225,0	7,659			7,583.

2) *Wasserfreies Salz* = $KaO + \overline{Hi}$.

		Theorie		Versuch	
				IV.	V.
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350	— 49,687	— 49,580	
8 „	Wasserstoff	100	— 3,681	— 3,873	
1 „	Kali	589,916	— 21,716		21,736.

Bei den Atomgewichtsbestimmungen zeigte sich beim Verkohlen immer ein sehr angenehmer Geruch, ganz verschieden

von dem, welchen die reine Hippursäure giebt, der sich am Besten vielleicht mit dem Geruch von Satureja hortensis vergleichen liefse. Das Salz war in kaltem, absolutem Alkohol und kaltem Aether ziemlich unlöslich, leichter beim Erwärmen, wo es sich aus sehr concentrirten, warmen Lösungen krystallinisch abschied, durch Zusatz von Alkohol oder Aether zu wässerigen Lösungen konnte jedoch nichts gefällt werden.

III. *Saures hippursaures Kali.*

$= KaO + HO + 2\,\overline{Hi} + 2$ aq.

Ich erhielt dieses schöne Salz aus der obigen Auflösung von neutralem hippursaurem Kali schon bei geringerer Concentration in breiten, atlasglänzenden Blättern herauskrystallisirt, wahrscheinlich durch einen geringen Ueberschufs von Hippursäure gebildet, die auf ein Filter geworfen und mit Aether ein Paar mal abgewaschen wurde. Unter dem Mikroskop ergaben sie sich als quadratische Prismen mit gerader Endfläche und Abstumpfung der Endkanten. Sie wurden über Schwefelsäure getrocknet und mit chromsaurem Blei verbrannt, alsdann bei 100° getrocknet und das Kali als schwefelsaures Kali bestimmt.

I. 0,2838 über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1207 Wasser und 0,5417 Kohlensäure.

II. 0,172 verloren bei 100° 0,0082 Wasser.

III. 0,1638 gaben 0,036 schwefelsaures Kali.

Der Procentgehalt an Kali wurde jedoch auf das blofs lufttrockne Salz berechnet. Darnach ergab sich in Procenten :

		Theorie		Versuch		
				I.	II.	III.
36 Aeq.	Kohlenstoff	2700	52,100	52,005		
19 „	Wasserstoff	237,5	4,583	4,724		
1 „	Kali	589,916	11,383			11,279
2 „	Wasser	225,0	4,342		4,767	

Obwohl die geringe Menge Substanz, die der Mangel an Hippursäure mir nicht erlaubte wieder darzustellen, es unmöglich machte, die Analyse zu wiederholen, so genügen diese übereinstimmenden Bestimmungen wohl, um das Salz als aus $KaO + HO + 2\,\overline{Hi} + 2$ aq. zusammengesetzt zu betrachten. Es entsteht aus dem vorigen Salze durch einfaches Hinzutreten von 1 At. $\overline{Hi} + HO$.

IV. *Hippursaures Natron.*

$$2\,NaO + 2\,\overline{Hi} + HO.$$

Es wurde wie das Kalisalz durch vorsichtige Neutralisation von Hippursäure mit kohlensaurem Natron, Eindampfen zur Trockne, Auflösen in Weingeist, wobei nichts zurückblieb, und wiederholtes Krystallisiren erhalten. So zeigte es eine schwach gelblich gefärbte Salzmasse mit deutlich krystallinischer Structur. Ich untersuchte zuerst das bei 100° getrocknete Salz und fand eine solche procentische Zusammensetzung, die auf keine andere, als die oben angegebene Formel schliefsen liefs. Wiederholte Analysen mit wiederholt gereinigtem Salz überzeugten mich, dafs wenigstens in der Unreinheit des Salzes kein Fehler begründet seyn könnte. Das trockene Salz wurde nämlich fein zerrieben und mit Aether, und zuletzt mit absolutem Alkohol, der in der Kälte wenig davon löste, ausgewaschen. Um endlich den Gehalt an Krystallwasser zu bestimmen, wurde der unbedeutende Rest, der mir geblieben war, in Wasser aufgelöst, im Wasserbade zur Krystallisation eingedampft und über Schwefelsäure getrocknet. Er ergab dasselbe Resultat; also kein Krystallwasser.

I. 0,3660 bei 100° C getrocknet, gaben 0,6965 Kohlensäure und 0,1383 Wasser.

II. 0,3042 bei 100° C getrocknet, gaben 0,5844 Kohlensäure und 0,1187 Wasser.

Nachdem das Salz also noch einmal gereinigt worden war, gaben :

III. 0,3683 bei 100° C getrocknet, 0,7085 Kohlensäure und 0,1425 Wasser.

IV. 0,232 über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,4470 Kohlensäure und 0,095 Wasser.

V. 0,291 bei 100° C getrocknet (erste Darstellung), gaben 0,1025 schwefelsaures Natron.

VI. 0,4104 bei 100° C getrocknet (nochmals gereinigt), gaben 0,1444 schwefelsaures Natron.

Daraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

1) Das über Schwefelsäure oder bei 100° C getrocknete Salz = 2 NaO + 2 $\overline{Hi}$ + HO.

	Theorie		Versuch					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
36 Aeq. Kohlst.	2700	52,444	51,889	52,399	52,456	52,543		
17 „ Wasserst.	212,5	4,103	4,197	4,338	4,289	4,331		
2 „ Natron	781,7	15,325					15,419	15,417.

Zu IV habe ich nur zu bemerken, dafs, da der Mangel an allem Krystallwasser bei einem Natronsalz auffällt, es wohl möglich seyn könnte, dafs über der Schwefelsäure schon alles weggegangen wäre, bedenkt man aber, wie wesentlich schon wenig Wasser den procentischen Kohlenstoffgehalt ändern würde, das doch nicht so vollständig über Schwefelsäure entweichen könnte, so wird man mich gewifs entschuldigen, wenn ich bei der so vollkommenen Uebereinstimmung der Analyse es bei dieser Verbrennung bewenden liefs.

V. *Saures hippursaures Ammoniak.*

$$= AmO + HO + 2\,\overline{Hi} + 2\ aq.$$

Ungeachtet, dafs bei der Darstellung des Salzes aus Hippursäure und Ammoniakflüssigkeit ein Ueberschufs von Ammoniak angewandt wurde, so war es doch nicht möglich, ein neutrales

Salz zu erhalten, indem beim Abdampfen Ammoniak so lange entwich, bis sich jenes saure Salz gebildet hatte. Als ich die gebildeten Krystalle untersuchte, glaubte ich zwei verschiedene Salze vor mir zu haben, indem die untere Schicht derselben viel gröfser, ausgebildeter und weifser war, als die obere, die blofs aus gelblichen, undeutlich krystallinischen Krusten bestand. Auch bei dem Auflösen in Wasser unter dem Mikroskope glaubte ich verschiedene Salze zu erkennen, da einige deutlichere Krystalle, die in der übrigen Masse eingebettet lagen, länger ungelöst blieben, als diese. Die Analyse belehrte mich eines andern. Das Salz war sehr löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich wenig in Aether. Beim Erhitzen bis auf 180° — 200° C ging sehr viel Ammoniak weg, und es blieb jene schön rosenroth gefärbte Hippursäure, die schon Hr. Prof. Liebig erwähnt. Die Krystalle des Ammoniaksalzes zeigten sich unter dem Mikroskop als vierseitige quadratische Prismen mit auf den Ecken aufgesetzter vierflächiger Zuspitzung. Hierbei bemerkte man auch das Entweichen vieler kleiner Luftbläschen, die ich als die Ursache einer sonst hauptsächlich beim buttersauren Baryt bemerkten Reaction ansehen möchte. Das Salz auf Wasser geworfen, schofs nämlich auf demselben hin und her, bis es endlich nach kurzer Zeit sich gänzlich aufgelöst hatte. Von den beiden verschiedenen Salzen wurden Verbrennungen gemacht, und da diese unter sich genügend übereinstimmten, auch die Zusammensetzung der des sauren Kalisalzes analog war, so wurde nur noch das Krystallwasser bestimmt.

I. 0,2970 über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1593 Wasser und 0,5922 Kohlensäure.

II. 0,3674 über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,2008 Wasser und 0,7344 Kohlensäure. Diese beiden Verbrennungen wurden mit dem grofskrystallisirten Salz angestellt.

III. 0,3087 über Schwefelsäure getrocknet, gab. 0,1706 Wasser und 0,6205 Kohlensäure. Diefs war von dem zweiten Salz.

IV. 0,2283 über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° C 0,0094 Wasser.

Diefs in Procenten berechnet, giebt folgende Zusammensetzung :

Das wasserhaltige Salz $= AmO + HO + 2\overline{Hi} + 2$ aq.

		Theorie		Versuch			
				I.	II.	III.	IV.
36 Aeq.	Kohlenstoff	2700	54,894	54,479	54,545	54,815	
23 »	Wasserstoff	287,5	5,845	5,956	6,070	6,139	
2 »	Wasser	225,0	4,105				4,115.

VI. *Hippursaurer Baryt*

$= BaO + \overline{Hi} +$ aq.

Es wurde dargestellt durch Auflösen von Hippursäure mit überschüssigem Barythydrat und Fällen des überschüssigen Baryts durch Hindurchleiten von Kohlensäure. Ferner stellte man ihn auch dadurch dar, dafs man kohlensauren Baryt in Hippursäure auflöste, so jedoch, dafs noch etwas Baryt ungelöst blieb. Beim Eindampfen bildete sich bald eine Salzhaut, und beim Erkalten krystallisirte das Salz heraus, und zwar in Krystallkrusten, die sich unter dem Mikroskop als quadratische Prismen zu erkennen gaben. Nach dem Abwaschen mit etwas Wasser wurde das Salz über Schwefelsäure getrocknet und verbrannt, dann das Krystallwasser bestimmt, das trockne Salz wieder verbrannt und der Baryt theils als kohlensaurer, theils als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Es ergaben nunmehr :

I. 0,5273 bei 100° C getrocknet, durch Glühen, Befeuchten mit Salpetersäure (um das etwa gebildete Cyanbarium zu zerstören), nochmaligem Glühen und Befeuchten mit kohlensaurem Ammoniak 0,2105 kohlensaurer Baryt.

II. 0,5200 bei 100° C getrocknet, gaben 0,2452 schwefelsauren Baryt.

III. 0,7227 bei 100° C getrocknet, gaben 0,3380 schwefelsauren Baryt.

IV. 0,6035 über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° C 0,022 Wasser.

V. 0,5890 verloren 0,0225 Wasser.

VI. 0,4169 verloren 0,0157 Wasser.

VII. 0,3388 über Schwefelsäure getrocknet, gabem beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,1161 Wasser und 0,5166 Kohlensäure.

VIII. 0,4749 über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1574 Wasser und 0,7290 Kohlensäure.

IX. 0,3505 bei 100° C getrocknet, gaben 0,1075 Wasser und 0,5645 Kohlensäure.

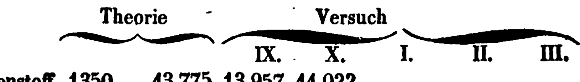
X. 0,3521 bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1117 Wasser und 0,5680 Kohlensäure.

Diefs in Procenten berechnet, gab folgende Resultate :

1) *Das wasserhaltige Salz* $= \mathrm{BaO} + \overline{\mathrm{Hi}} + \mathrm{Aq}$.

	Theorie		Versuch				
			VII.	VIII.	IV.	V.	VI.
18 Aeq. Kohlenstoff	1350	42,235	41,686	41,903			
9 » Wasserstoff	112,5	3,520	3,807	3,658			
1 » Baryt	956,8	29,936					
1 » Wasser	112,5	3,520			3,645	3,816	3,766

2) *Das wasserfreie Salz* $= \mathrm{BaO} + \overline{\mathrm{Hi}}$.



	Theorie		Versuch				
			IX.	X.	I.	II.	III.
18 Aeq. Kohlenstoff	1350	43,775	13,957	44,022			
8 » Wasserstoff	100	3,243	3,395	3,522			
1 » Baryt	956,8	31,028			30,913	30,942	30,691.

Es ist angegeben, dafs noch ein zweites, basisches, sehr schwer lösliches Barytsalz existire. Es ist aber nicht gut denkbar, dafs sich dasselbe bei der Darstellung mit überschüssigem Barythydrat nicht hätte bilden sollen.

VII. *Hippursaurer Strontian*

$= SrO + \overline{Hi} + 5$ aq.

Es wurde dargestellt aus frisch gefälltem kohlensaurem Strontian durch Auflösen desselben in Hippursäure. Da zu viel Hippursäure zugesetzt seyn mochte, so mufste ich, durch einige falsche Analysen belehrt, das Salz nochmals aus kaltem Weingeist umkrystallisiren, wo alsdann die Analysen stimmten.

Diefs Salz ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, in heifsem Wasser und Alkohol aber leicht löslich; so sind alle Bedingungen zu einem schönen Krystallisiren gegeben, was auch erfolgt. Aus der heifsen Lösung schiefst nämlich das Salz in Büscheln von breiten Blättern an, die die ganze Flüssigkeit erfüllen und wie eine schöne Krystalldruse erscheinen. Unter dem Mikroskop zeigen sich die Krystalle übrigens als vierseitige Prismen mit gerader Endfläche. Das Salz wurde zuerst über Schwefelsäure getrocknet und der Strontiangehalt bestimmt, dann wurde es bei 100° C getrocknet, mit chromsaurem Blei verbrannt und nochmals der Strontian als schwefelsaurer Strontian bestimmt.

I. 0,3526 über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1211 schwefelsauren Strontian.

II. 0,5313 gaben 0,1838 schwefelsauren Strontian.

III. 0,8383 über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° C 0,1360 Wasser.

IV. 0,2744 bei 100° C getrocknet, gaben 0,0967 Wasser und 0,4882 Kohlensäure.

V. 0,4240 bei 100° C getrocknet, gab 0,1762 schwefelsauren Strontian.

Diefs in Procenten berechnet, giebt:

1) *Das wasserhaltige Salz* $= SrO + \overline{Hi} + 5$ aq.:

		Theorie		Versuch		
				I.	II.	III.
1 Aeq.	Strontian	647,285	19,000	19,306	19,497	
5 »	Wasser	562,500	16,512			16,235.
1 »	Hippursäure	2127,036	64,488.			

2) *Das wasserfreie Salz* $= \mathrm{Sr\,O} + \overline{\mathrm{Hi}}$.

		Theorie		Versuch	
				IV.	V.
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350,000	48,661	48,826	
8 »	Wasserstoff	100,000	3,604	3,889	
1 »	Strontian	647,285	23,333		23,421.

VIII. *Hippursaurer Kalk*

$$= \mathrm{CaO} + \overline{\mathrm{Hi}} + 3\ \mathrm{aq}.$$

Dieses Salz stellte man, wie das Barytsalz, durch Auflösen von Hippursäure durch überschüssige Kalkmilch, Filtriren, Durchleiten von Kohlensäure und Krystallisiren dar. Diefs geschah in ganz ähnlicher Weise wie beim Baryt; die Krystalle sind schiefe rhombische Prismen; das Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet, bei 100° C das Krystallwasser bestimmt, dann verbrannt und das Atomgewicht als schwefelsaurer Kalk bestimmt.

I. 0,4500 bei 100° C getrocknet, gaben 0,8976 Kohlensäure und 0,2522 Wasser.

II. 0,5485 bei 100° C getrocknet, gaben 0,1890 schwefelsauren Kalk.

III. 0,6292 über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° C 0,0755 Wasser.

Diefs entspricht folgender procentischer Zusammensetzung:

1) *Das wasserhaltige Salz* $= \mathrm{Ca\,O} + \overline{\mathrm{Hi}} + 3\ \mathrm{aq}.$

		Theorie				Versuch.
						III.
3 Aeq.	Wasser	337,5	—	11,966	—	11,999
1 »	hippursauren Kalk	2483,055	—	88,034	—	88,001.

2) *Das wasserfreie Salz* $= CaO + \overline{Hi}$.

		Theorie		Versuch I.	Versuch II.
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350	54,368	54,401	
8 »	Wasserstoff	100	4,027	4,007	
1 »	Kalk	356,019	14,337		14,310.

IX. *Hippursaure Magnesia*

$= MgO + \overline{Hi} + HO + aq.$

Das Magnesiasalz wurde dargestellt aus kohlensaurer Magnesia und Hippursäure. Es krystallisirte aus ziemlich concentrirten Lösungen in warzig zusammengruppirten Krystallen heraus, die mit möglichst wenig Wasser abgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurden. Dabei ergaben:

I. 1,2641 über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° C 0,1940 Wasser.

II. 0,202 bei 100° C getrocknet, gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,0920 Wasser und 0,3980 Kohlensäure.

III. 0,483 bei 100° C getrocknet, gaben 0,1453 schwefelsaure Magnesia.

Darnach ergab sich die procentische Zusammensetzung wie folgt:

1) Das über Schwefelsäure getrocknete Salz $= MgO + \overline{Hi} + HO + 4$ aq.

		Theorie		Versuch I.
4 Aeq.	Wasser	450 —	15,271 —	15,347
1 »	hippurs. Magn. + HO	2497,9 —	84,729 —	84,653.

2) Das bei 100° C getrocknete Salz $= MgO + \overline{Hi} + HO$.

		Theorie		Versuch I.	Versuch II.
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350	54,054	53,737	
9 »	Wasserstoff	112,5	4,505	5,049	
1 »	Magnesia	258,3	10,302		10,232.

Dieses Salz ist nach dem Natronsalz das einzige, welches bei 100° C noch ein Atom Wasser behält.

X. *Hippursaures Eisenoxyd.*

Versetzte man Eisenchlorid, welches möglichst neutral war, mit einer Auflösung von hippursaurem Kali, so fiel in der Kälte ein hell isabellfarbener, voluminöser Niederschlag, der völlig in kaltem, sowie in heifsem Wasser unlöslich war. In letzterem zeigte er die Eigenthümlichkeit, dafs er zu einer braunen, harzartigen, schmierigen Masse zusammenflofs. Dieselbe Erscheinung trat schon ein, als man den in der Kälte erhaltenen Niederschlag bei ungefähr 30° C zu trocknen versuchte. Unter Ausschwitzen von vielem Wasser schrumpfte er zu jener Masse zusammen. War der Niederschlag auch im Wasser unlöslich, so löste er sich doch mit Leichtigkeit, besonders in heifsem Weingeist. Beim Erkalten fiel das Salz theils amorph wieder heraus, theils krystallisirte es, besonders durch langsames Verdampfen an der Luft, in rothen Büscheln von schiefen rhombischen Prismen.

XI. *Hippursaures Kobaltoxydul*

$$= CoO + \overline{Hi} + 5\ aq.$$

Es wurde erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Kobaltoxydul in Hippursäure; es entstand eine schön rosenrothe Lösung. Da ein Ueberschufs von Hippursäure angewandt werden mufste, um das kohlensaure Kobalt zu lösen, so wäre das Präparat mit viel Hippursäure verunreinigt worden; es wurde daher mit Alkohol versetzt, um die Hippursäure dadurch in Auflösung zu erhalten. Dadurch wurde zugleich, was ich nicht vermuthet hatte, das hippursaure Kobalt gefällt; diefs mit Alkohol abgewaschen und in Wasser gelöst, krystallisirte sehr bald in rosenrothen Warzen, die sich unter dem Mikroskop als concentrisch gruppirte, breite, vierseitige Prismen zu erkennen gaben. Das Salz wurde zuerst über Schwefelsäure, dann bei 100° C

getrocknet, wobei es seine rothe Farbe in eine violette umwandelte, dann mit Kupferoxyd verbrannt und durch Glühen und Reduction im Wasserstoffstrome der Gehalt an Kobaltoxydul bestimmt.

I. 0,2069 bei 100° C getrocknet, gaben 0,3947 Kohlensäure und 0,0734 Wasser.

II. 0,2786 bei 100° C getrocknet, gaben 0,1055 Wasser und und 0,5303 Kohlensäure.

III. 0,4133 bei 100° C getrocknet, gaben 0,0721 Kobaltoxyd, davon gaben 0,0709 im Wasserstoffstrome geglüht 0,0572 metallisches Kobalt.

IV. 0,4950 über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° C 0,0868 Wasser.

Daraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

1) *Das wasserhaltige Salz* $= CoO + \overline{Hi} + 5$ aq.

	Theorie		Versuch
			IV.
5 Aeq. Wasser	562,5	17,806	17,535
1 » hippursaures Kobaltoxydul	2596,027	82,194	82,465.

2) *Das wasserfreie Salz* $= CoO + \overline{Hi}$.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
18 Aeq. Kohlenstoff	1350	52,003	52,054	51,901	
8 » Wasserstoff	100	3,882	3,915	4,199	
1 » Kobaltoxydul	468,9	18,107			17,898.

XII. *Hippursaures Nickeloxydul*

$= NiO + \overline{Hi} + 5$ aq.

Diefs Salz wurde erhalten, wie das Kobaltsalz, durch Auflösen von kohlensaurem Nickeloxydul in Hippursäure; da aber ein bedeutender Ueberschufs von kohlensaurem Nickel übrig gelassen worden war, so wurde das Salz einfach eingedampft und über

Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Es stellte apfelgrüne, sehr undeutlich krystallinische Rinden dar, die sich in der Flüssigkeit, wie die Häutchen des kohlensauren Kalks im Brunnenwasser, absetzten. Es ist ziemlich unlöslich in kaltem Wasser, löslicher in warmem Wasser und Weingeist, nicht im Aether. Unter dem Mikroskop konnte man keine deutlich erkennbaren Krystalle wahrnehmen. Das Salz wurde zuerst über Schwefelsäure getrocknet und dann verbrannt, dann bei 100° C, endlich bei 140° C, wobei es nichts mehr verlor, wieder verbrannt und das Atomgewicht durch Glühen des Salzes, Befeuchten mit Salpetersäure und nochmaligem Glühen bestimmt.

I. 0,2035 über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1080 Wasser und 0,3210 Kohlensäure.

II. 0,3487 bei 140° C getrocknet, gaben 0,1301 Wasser und 0,6600 Kohlensäure.

III. 0,3035 bei 100° C getrocknet, gaben 0,0546 Nickeloxyd.

IV. 0,2613 bei 100° C getrocknet, gaben 0,0470 Nickeloxyd.

Diefs in Procenten berechnet, giebt folgende Formel:

1) *Das wasserhaltige Salz* = $NiO + \overline{Hi} + 5$ aq.

		Theorie		Versuch
				I.
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350	43,046	42,745
13 „	Wasserstoff	162,5	5,144	5,846.

Die hier etwas zu grofse Differenz im Wasserstoffgehalt, dürfte bei krystallwasserhaltigen Salzen, wo man kalt mischen und ohne Auspumpen verbrennen mufs, ehèr zu entschuldigen seyn, da doch der Fehler im Kohlenstoffgehalt nicht bedeutender ist, als gewöhnlich.

2) *Das wasserfreie Salz* = $NiO + \overline{Hi}$.

		Theorie		Versuch		
				II.	III.	IV.
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350,0	51,965	51,621		
8 „	Wasserstoff	100,0	3,851	4,129		
1 „	Nickeloxydul	469,675	18,086		18,056	17,987.

XIII. *Hippursaures Kupferoxyd*

$= CuO + \overline{Hi} + 3$ aq.

Das Salz wurde zuerst, in der Meinung ein ziemlich leicht lösliches Salz vor sich zu haben, aus hippursaurem Baryt und schwefelsaurem Kupferoxyd dargestellt, es fiel schwefelsaurer Baryt, der aber durch darauf niedergeschlagenes hippursaures Kupfer stark grün gefärbt erschien, und in der Flüssigkeit blieb das Kupfersalz aufgelöst, das beim Erkalten und beim Eindampfen in blauen Krystallen herausfiel. Da der Kupfervitriol etwas sauer gewesen war, so wären besonders die letzten Parthieen des Salzes stark mit Hippursäure verunreinigt gewesen; durch Auflösen in heifsem Weingeist, in dem es ziemlich leicht löslich war, erhielt man es vollkommen rein, später stellte man diefs schöne Salz in gröfserer Menge dar durch Vermischen von schwefelsaurem Kupfer und hippursaurem Kali. Beide Bereitungsmethoden gaben dieselben Resultate in der Analyse. Das Mikroskop zeigte sehr deutlich die schiefen rhombischen Prismen, in denen es anschiefst. Durch Zusatz von Aetzammoniak färbte sich die wässerige Lösung sogleich tief dunkelblau. Durch Zusatz von Alkohol und Aether ward nichts gefällt, durch Abdampfen erhielt man sehr undeutlich krystallinische, grünlich gefärbte Krusten, die einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben müssen.

Das Salz wurde zuerst über Schwefelsäure getrocknet, wobei es seine blaue Farbe behielt, dann bei 100° C getrocknet, wobei es viel Krystallwasser verlor und grün wurde, verbrannt und das Kupferoxyd durch Glühen bestimmt.

I. 0,5325 über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,2403 Wasser, die Kohlensäurebestimmung mufste verworfen werden.

II. 0,2882 über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1365 Wasser und 0,4810 Kohlensäure.

III. 0,7030 über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° C 0,0867 Wasser.

IV. 0,4048 bei 100° C getrocknet, gaben 0,1477 Wasser und und 0,7627 Kohlensäure.

V. 0,4657 bei 100° C getrocknet, gaben 0,0880 Kupferoxyd.

VI. 0,3392 gaben 0,0620 Kupferoxyd.

Diefs in Procenten berechnet, giebt folgende Zusammensetzung:

1) *Das krystallwasserhaltige Salz* = $CuO + \overline{Hi} + 3 Aq.$

		Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350	45,620		45,524	
11 »	Wasserstoff	137,5	4,653	4,618	5,204	
3 »	Wasser	337,5	11,890			12,333.

2) *Das wasserfreie Salz* = $CuO + \overline{Hi}.$

		Theorie		Versuch IV.	Versuch V.	Versuch VI.
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350,000	51,473	51,386		
8 »	Wasserstoff	100,600	4,860	4,036		
1 »	Kupferoxyd	495,695	18,900		18,896	18,646.

XIV. *Hippursaures Bleioxyd*

$$= PbO + \overline{Hi} + 2\ aq.\ \text{und} + 3\ aq.$$

Man erhielt das Bleisalz leicht durch Hinzufügen von neutralem essigsaurem Bleioxyd zu einer kalten Lösung von hippursaurem Kali als einen weifsen, käsigen Niederschlag, der sich nur schwierig selbst in kochendem Wasser löste, es mufste durch einen warmen Trichter filtrirt werden, indem sonst das krystallisirende Salz sogleich die Trichterröhre verstopfte. Aus diesen heifsen und ziemlich verdünnten Lösungen krystallisirte es ohne Ausnahme zuerst in feinen, seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, die zu wenig ausgebildet waren, als dafs sich selbst bei einer 200fachen Linearvergröfserung deutliche Flächen unterscheiden liefsen. Diese Krystalle gehen aber oft sehr plötzlich, besonders in concentrirten Lösungen, unter Aufnahme von

1 Atom Krystallwasser, vollständig in ziemlich breite glänzende Blättchen über, die sich deutlich als vierseitige Tafeln zu erkennen gaben. Besondere Bedingungen, wie neutrale, schwachsaure oder alkalische Flüssigkeiten etc., konnten nicht mit Gewifsheit festgestellt werden. Merkwürdig sind hierbei die ganz analogen Verhältnisse beim fumarsauren Bleioxyd. Hier existirt nämlich ein Salz = PbO + $\overline{Fu}$ + + 2 aq., und ein Salz, was aus sehr verdünnten, schwach basischen Lösungen fällt = PbO + $\overline{Fu}$ + 3 aq., ersteres krystallisirt in Nadeln. Die beiden verschiedenen hippursauren Salze wurden aus derselben Partie des trocknen Salzes durch Wiederauflösen, gröfserer oder geringerer Verdünnung und längere oder kürzere Zeit Stehenlassen, bereitet. Nachdem sie über Schwefelsäure getrocknet, wurden sie durch die blofse Bestimmung des Bleis als schwefelsaures Bleioxyd mit hinreichender Genauigkeit analysirt.

I. 0,3704 bei 100° C getrocknet, gaben 0,1010 Wasser und 0,5230 Kohlensäure.

II. 0,8245 bei 100° C getrocknet, gaben 0,4410 schwefelsaures Bleioxyd.

III. 0,2859 (strahlig krystallisirt) über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1445 schwefelsaures Bleioxyd.

IV. 0,5130 (blättrig krystallisirt) über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,2515 schwefelsaures Bleioxyd.

V. 0,3848 (obiges Salz) gaben 0,1889 schwefelsaures Bleioxyd.

Diefs in Procenten berechnet, giebt folgendes Resultat :

a) *Wasserfreies Salz* = PbO + $\overline{Hi}$.

		Theorie		Versuch	
				I.	II.
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350	38,338	38,498	
8 »	Wasserstoff	100	2,840	3,023	
1 »	Bleioxyd	1394,5	39,600		39,346.

b) *Strahlig krystallisirtes Salz* = $PbO + \overline{Hi} + 2\ aq.$

	Theorie		Versuch
			III.
PbO	1394,5	37,221	36,922
$\overline{Hi} + 2$ aq.	2352,0	62,779	63,178.

c) *Blättrig krystallisirtes Salz* = $PbO + \overline{Hi} + 3\ aq.$

	Theorie		Versuch	
			IV.	V.
PbO	1394,5	36,136	36,021	36,131
$\overline{Hi} + 3$ aq.	2464,5	63,864	63,979	63,869.

XV. *Hippursaures Silberoxyd*

$= AgO + \overline{Hi} + aq.$

Ueber dieses Salz walteten bekanntlich bei der Entdeckung der Hippursäure Meinungsverschiedenheiten zwischen Dumas und Liebig ob. Es mufste daher meine dringendste Aufgabe seyn, Gewifsheit in diese Differenzen zu bringen. Diefs ist, wie ich glaube, durch das Auffinden eines Atoms Krystallwasser in dem Salz geschehen, der freilich bei einem Silbersalze nicht zu vermuthen war. Das Salz wird sehr schön erhalten durch Fällen von hippursaurem Kali mit salpetersaurem Silber; es fällt ein in kaltem Wasser unlöslicher käsiger Niederschlag, der sich aber beim Kochen mit vielem Wasser auflöst, und wenn heifs filtrirt wurde, in sehr schönen seidenglänzenden Nadeln beim Erkalten anschiefst. Unter dem Mikroskop krystallisirend, stellt es einen ganz prachtvollen Anblick dar und zeigt sich dann in der Gestalt von rispenartig vereinigten Nadeln, deren Krystallform nicht genau zu bestimmen war, die aber wohl mit der des Kupfersalzes und des ersten Bleisalzes übereinstimmen dürfte. Das Salz wurde zuerst über Schwefelsäure getrocknet, verbrannt und das Atomgewicht bestimmt; dann bei 100° C getrocknet, wobei

es Wasser verlor (wie auch durch directes Erhitzen in einem Glasröhrchen nachgewiesen wurde); endlich das trockne Salz verbrannt und das Atomgewicht bestimmt. Dabei ergaben:

I. 0,4216 über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1177 Wasser und 0,5633 Kohlensäure.

II. 0,3769 lieferten beim Glühen 0,1369 Silber.

III. 0,4744 über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° C 0,0162 Wasser.

IV. 0,5203 bei 100° C getrocknet, gaben 0,1315 Wasser und 0,7167 Kohlensäure.

V. 0,4865 bei 100° C getrocknet, gaben 1,810 Silber.

Diefs giebt in Procenten:

a) *Das wasserhaltige Salz* = AgO + $\overline{\text{Hi}}$ + aq.

		Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350	36,574	36,437		
9 „	Wasserstoff	112,5	3,048	3,102		
1 „	Silberoxyd	1451,607	39,327		39,008	
1 „	Wasser	112,5	3,048			3,417.

b) *Das wasserfreie Salz* = AgO + $\overline{\text{Hi}}$.

		Theorie		Versuch IV.	Versuch V.
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350,0	37,811	37,574	
8 „	Wasserstoff	100,0	2,795	2,863	
1 „	Silberoxyd	1451,607	40,563		40,494.

Das eine Atom Krystallwasser wird beim fumarsauren Silber nicht gefunden.

Die Zusammensetzung der Hippursäure ist nach dem Silbersalz wie nach den andern Salzen = C_{18} H_8 N_2 O_5 + aq.; das Atomgewicht derselben (nach C = 75, H = 12,5) ist wasserfrei gedacht = 2127,036; mit Krystallwasser = 2239,536.

Fassen wir nun die Resultate der obigen Arbeit zusammen, so ergiebt sich für die untersuchten Salze folgende Zusammensetzung :

I.	Neutrales Kalisalz	$= KaO + \overline{Hi} + 2\ aq.$
II.	Saures Kalisalz	$= KaO + HO + 2\ \overline{Hi} + 2\ aq.$
III.	Neutrales Natronsalz	$= 2\ NaO + 2\ \overline{Hi} + HO.$
IV.	Saures Ammoniaksalz	$= AmO + HO + 2\ \overline{Hi} + 2\ aq.$
V.	Neutrales Barytsalz	$= BaO + \overline{Hi} + aq.$
VI.	Neutrales Strontiansalz	$= SrO + \overline{Hi} + 5\ aq.$
VII.	Neutrales Kalksalz	$= CaO + \overline{Hi} + 3\ aq.$
VIII.	Neutrales Magnesiasalz	$= MgO + \overline{Hi} + HO + 4\ aq.$
IX.	Neutrales Kobaltoxydulsalz	$= CoO + \overline{Hi} + 5\ aq.$
X.	Neutrales Nickelsalz	$= NiO + \overline{Hi} + 5\ aq.$
XI.	Neutrales Kupfersalz	$= CuO + \overline{Hi} + 3\ aq.$
XII.	Neutrales Bleisalz	A $= PbO + \overline{Hi} + 2\ aq.$
		B $= PbO + \overline{Hi} + 3\ aq.$
XIII.	Neutrales Silbersalz	$= AgO + \overline{Hi} + aq.$

Künstliche Bildung einer organischen Base;

von Dr. *Georg Fownes*,

Lehrer an der medicinischen Schule des Middlesex Hospitals in London.

Vor einigen Monaten erhielt ich durch die Güte des Hrn. Morson zu London, zur Untersuchung, eine Quantität dunkel gefärbten zähen Oeles, ungefähr 6 oder 7 Unzen betragend, welches nach der Angabe durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kleie entstanden war. Das theerartige Aussehen des Oeles war sicher die Folge der Oxydation, da das Gefäfs, in

welchem es während eines Zeitraums von fünf Jahren aufbewahrt wurde, sehr unvollkommen verschlossen war, während eine andere und kleinere Portion in einem mit Kork verschlossenen Gefäfse eben so lange aufbewahrt, obgleich von dunkler Farbe, doch vollkommen dünnflüssig war.

Eine Portion des Oeles wurde mit Wasser vermischt, in eine Retorte gebracht und dann der Destillation unterworfen. Es ging Wasser mit einem blafsgelben flüchtigen Oele über, und in der Retorte blieb ein fester pechartiger Rückstand, der sich nicht in Wasser, wohl aber gröfstentheils in Kalilauge löste, aus welcher Lösung er durch Säuren wieder ausgeschieden wurde.

Das von dem überstehenden Wasser getrennte destillirte Oel wurde, nachdem es einige Tage mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung war, für sich in einer kleinen Retorte, welche einen in die Flüssigkeit tauchenden Thermometer enthielt, rectificirt.

Anfangs ging mit dem Oele ein wenig Wasser über, dann aber blieb der Siedpunkt durchaus constant bis zur Beendigung der Destillation, welche fast bis zur Trockne fortgeführt wurde. Diefs zeigte, dafs das Oel eine einfache Substanz und keine Mischung von zwei oder mehr Körpern war.

Das Wasser, welches bei der ersten Destillation mit dem Oele überging, enthielt eine sehr bedeutende Quantität dieser Substanz in Auflösung; es war aufserdem stark sauer durch die Gegenwart von Ameisensäure.

Das gereinigte Oel wurde nun zunächst der Elementaranalyse auf gewöhnliche Weise durch Verbrennung mit Kupferoxyd unterworfen, wobei folgende Resultate erhalten wurden :

	I.	II.	III.
Menge des angewandten Oeles	5,73	7,79	5,547
» der erhaltenen Kohlensäure	13,18	17,74	12,64
» des » Wassers	2,27	2,96	2,12

Hiernach ist die Zusammensetzung in 100 Theilen (Stickstoff ist nicht vorhanden) :

	I.		II.		II.
Kohlenstoff	62,73	—	62,11	—	62,14*)
Wasserstoff	4,40	—	4,22	—	4,24
Sauerstoff	32,87	—	33,67	—	33,62.
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Berechnet man die Formel C_{15} H_6 O_6 auf 100 Theile, so erhält man mit den obigen fast übereinstimmende Zahlen, nämlich :

Kohlenstoff	62,50
Wasserstoff	4,17
Sauerstoff	33,33
	100,00.

Die Haupteigenschaften des Oeles sind, kurz gefafst, folgende : Von Wasser befreit und frisch rectificirt ist es fast farblos, aber schon nach einigen Stunden nimmt es eine bräunliche, nach und nach bis zur Schwärzung gehende Färbung an. In Berührung mit Wasser, oder absichtlich nicht wasserfrei dargestellt, scheint es weniger der Veränderung unterworfen, indem es blofs gelb wird. Sein Geruch gleicht dem einer Mischung von Bittermandel- mit Zimmtöl, aber ohne in demselben Grade Wohlgeruch zu besitzen. Das specifische Gewicht dieser Substanz bei 60° F. (15,55° C) ist = 1,168. Es siedet bei 323° F. (161,66° C) und verflüchtigt sich bei dieser Temperatur unverändert. Kaltes Wasser löst das Oel in reichlichem Maafse; durch Destillation der Lösung und Trennung der erhaltenen Producte kann es wieder erhalten werden. In Alkohol löst es sich mit der gröfsten Leichtigkeit. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit prächtig purpurrother Farbe; durch Wasser aber wird diese Lösung unter Abscheidung des Oeles zersetzt.

---

*) C = 75,0.

Mit der Säure erhitzt, wird es unter Abscheidung von Kohle und Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt. Starke Salzsäure verhält sich ähnlich; Salpetersäure zersetzt es in der Wärme stürmisch unter Entwickelung einer Menge rothen Dampfes und Bildung von Oxalsäure, welche hierbei das einzige Product zu seyn scheint. Kalilauge löst in der Kälte das Oel langsam auf und bildet dann eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren eine harzartige Substanz gefällt wird, welche Veränderung besonders in der Hitze sehr schnell vor sich geht. Kalium wirkt nur langsam auf das kalte Oel ein, bei einer geringen Erhöhung der Temperatur aber entstand eine heftige Explosion, welche von starker Lichtentwickelung und einem reichlichen Absatze von Kohle begleitet war; die bemerkenswertheste und charakteristischste Reaction dieser Substanz ist die mit Ammoniak. Bringt man es nämlich mit fünf- bis sechsmal seinem Volum gewöhnlicher *Ammoniakflüssigkeit* zusammen und läfst es einige Stunden damit stehen, so verwandelt es sich theilweise und mit der Zeit ganz in eine feste gelblichweifse und etwas krystallinische Masse, welche sehr voluminös und vollkommen unlöslich in kaltem Wasser ist. Man bringt diese auf ein Filter, läfst die ammoniakalische Mutterlauge ablaufen und trocknet im *luftleeren Raume* über concentrirter Schwefelsäure. Diese Substanz scheint das einzige Product der Einwirkung des Ammoniaks auf das Oel zu seyn. Eine Quantität dieses neuen Körpers auf die oben angeführte Art bereitet und sehr sorgfältig über Vitriolöl getrocknet, gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd die folgenden Resultate. Das Verhältnifs des Stickstoffs wurde nach der vortrefflichen Methode der Herren Will und Varrentrapp bestimmt:

	I.	II.	III.
Menge der angewandten Substanz	7,94	6,37	4,195
» » erhaltenen Kohlensäure	19,34	15,57	10,24
» des » Wassers	3,24	2,59	1,69.

In 100 Theilen sind daher :

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	66,55	—	66,66	—	66,57
Wasserstoff	4,53	—	4,52	—	4,47.

Stickstoffbestimmung :

	I.	II.	III.
Menge der angewandten Substanz	6,02	4,65	4,45
» des erhaltenen Platinsalzes	10,10	7,62	7,17
Stickstoffprocente	10,58	10,54	10,16

Diese Resultate führen zur Formel : $C_{15}\ H_6\ N\ O_3$. Berechnet man aus letzterer die Zusammensetzung für 100 Theile, so erhält man :

Kohlenstoff	67,13
Wasserstoff	4,47
Stickstoff	10,48
Sauerstoff	17,92
	100,00.

Daraus erhellt, dafs die feste Substanz aus dem Oele durch Aufnahme der Elemente von einem Aequivalente Ammoniak und Ausscheidung jener von drei Aequivalenten Wasser gebildet worden ist :

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Oel} & C_{15}\ H_6\ \ \ O_6 \\ +1\ \text{Aeq. Ammoniak} & \ \ \ \ \ \ \ H_3\ N \\ \hline & C_{15}\ H_9\ N\ O_6\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll}\text{Fester Körper} & C_{15}\ H_6\ N\ O_3 \\ 3\ \text{Aeq. Wasser} & \ \ \ \ \ \ \ H_3\ \ \ \ \ O_3 \\ \hline & C_{15}\ H_9\ N\ O_6.\end{array}\right.$$

Die neue Substanz gehört in der That durch viele ihrer Eigenschaften, wie später gezeigt werden wird, in die Klasse der *Amide.*

Im Jahre 1840 veröffentlichte Dr. Stenhouse *) eine interessante Abhandlung über eine eigenthümliche ölartige, von Doebereiner zuerst bemerkte Materie, welche zufällig bei der Darstellung der künstlichen Ameisensäure aus Zucker oder Stärke,

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXXV S. 301.

Braunstein und verdünnter Schwefelsäure auftrat und welcher er den Namen *»künstliches Ameisenöl«* gab. Dr. Stenhouse wiefs in der obigen Untersuchung nach, dafs es ihm geglückt sey, diese Substanz nach Belieben und in hinlänglicher Quantität zum Zwecke von Versuchen darzustellen. Er fand sie aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt und die beiden letztern Elemente waren, was bei einem solchen Körper sehr aufsergewöhnlich ist, in dem Verhältnisse, in welchem sie Wasser bilden, vorhanden. Die Resultate der Analyse auf 100 Theile berechnet, waren folgende :

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	62,59	—	61,87	—	62,55
Wasserstoff	4,37	—	4,37	—	4,46
Sauerstoff	33,04	—	33,76	—	32,99
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Diese Zahlen stimmen aber sehr gut mit denen der angeführten Formel : $C_5\ H_2\ O_2$ überein.

Kaum kann bezweifelt werden, dafs das Oel, mit welchem ich meine Versuche anstellte, mit der eben beschriebenen Substanz identisch ist, denn seine Eigenschaften stimmen im Ganzen sehr gut mit den von Dr. Stenhouse von seinem interessanten Producte angegebenen überein, das ausgezeichnete Verhalten zu Ammoniak ausgenommen, welches wahrscheinlich wegen der zur Bildung des Amids erforderlichen Zeit, seiner Beobachtung entgangen ist. Zur Vervollständigung der Identität wurde daher eine kleine Portion des Oeles nach der beschriebenen und empfohlenen Methode dargestellt. In einer kleinen kupfernen Destillirblase wurden nämlich 2 Pfund Hafermehl, 2 Pfund Wasser und 1 Pfund Vitriolöl gut vermischt, so lange erhitzt, bis durch Umwandlung der Stärke in Dextrin die breiartige Masse dünnflüssig geworden war, worauf stärker erhitzt, lutirt und somit die Destillation begonnen wurde. Sobald sich schweflige Säure entwickelte, wurde wieder 1 Pfund Wasser zu der Masse gebracht und mit

der Destillation fortgefahren, bis dieses Gas sich in gröfserer Quantität zu entwickeln begann. Das Destillat wurde hierauf in die Blase zurückgebracht, zur Hälfte abdestillirt, die übergehende Flüssigkeit zur Fixirung der schwefligen- und Ameisensäure mit Kalkhydrat neutralisirt und wieder destillirt. Das zuerst übergehende Drittheil wurde aufgefangen. Es wurde so eine kleine Menge eines schweren gelben Oeles und eine andere Portion durch nochmalige Destillation der wässerigen Flüssigkeit erhalten. So weit meine Erfahrung reicht, correspondirt dieses Oel in jeder Beziehung mit dem von mir untersuchten; mit *Ammoniak* zusammengebracht, bildet es binnen wenigen Stunden die charakteristische gelbe, in Zusammensetzung und Eigenschaften mit der schon beschriebenen identische Verbindung. Mit der Beschaffenheit des Oeles so weit im Reinen, wird es gut seyn, zu dem *Amide* oder der Ammoniakverbindung zurückzukehren.

Die Darstellungsmethode dieser Substanz ist schon beschrieben, und sie bildet sich überhaupt überall da, wo Ammoniak mit dem Oele in Berührung gebracht wird. Sie ist sehr blafsgelb, fast weifs, rein und trocken fast geruchlos, in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich jedoch in Alkohol und Aether. Beim Erkalten einer heifs gesättigten alkoholischen Lösung kann man sie in Büscheln von dünnen kurzen Nadeln, weifser und reiner aber durch Zusatz von Ammoniak zu einer gesättigten wässerigen Lösung des Oeles, nach mehrtägigem Stehenlassen, erhalten. In seinen chemischen Eigenschaften kommt dieses Amid einigermafsen Laurent's *Hydrobenzamid*, welches man durch Zusammenbringen von reinem Bittermandelöl mit Ammoniak erhält, nahe. Durch kochendes Wasser und sogar durch heifsen Alkohol wird es langsam in freies Ammoniak und flüchtiges Oel zersetzt und erleidet dieselbe Zersetzung, jedoch nur sehr langsam, in einer feuchten Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur. Erhitzt schmilzt es, entzündet sich und verbrennt mit rauchender Flamme

mit Hinterlassung eines geringen kohligen Rückstandes. Säuren zersetzen es augenblicklich, es bildet sich ein Ammoniaksalz unter Ausscheidung des Oeles.

In hohem Grade merkwürdig ist die Wirkung der Alkalien auf diese Substanz. Mit einer grofsen Menge verdünnter Kalilauge gekocht, löst sie sich ohne die geringste Ammoniakentwickelung, und beim Erkalten setzen sich aus der Flüssigkeit kleine weifse, seidenglänzende Nadeln einer neuen Substanz ab, von *derselben Zusammensetzung wie das Amid*, aber mit allen Eigenschaften einer äufserst starken organischen Base begabt, denn sie reagirt alkalisch und hat das Vermögen, mit Säuren eine grofse Reihe bestimmter und meistentheils krystallisirbarer Salze von grofser Schönheit darzustellen.

Portionen dieser Base, bei verschiedenen Versuchen mit der gröfsten Sorgfalt dargestellt und im *luftleeren Raume* über Schwefelsäure getrocknet, wurden, wie zuvor, der Elementaranalyse durch Verbrennung mit Kupferoxyd unterworfen, wobei folgende Resultate erhalten wurden :

	I.	II.	III.
Menge der angewandten Substanz	2,668	3,985	3,698 *)
» » erhaltenen Kohlensäure	6,53	9,74	9,06
» des » Wassers	1,12	1,63	1,51.

In 100 Theilen sind daher :

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	66,75	—	66,66	—	66,82
Wasserstoff	4,66	—	4,54	—	4,53.

Stickstoffbestimmung :

	I.		II.
Menge der angewandten Substanz	3,79	—	3,75
» des erhaltenen Platinsalzes	6,12	—	6,11
Stickstoffprocente	10,18	—	10,28.

---

*) Diese Probe war durch Fällen des oxalsauren Salzes mit Ammoniak erhalten.

Die Isomerie beider Substanzen ist hieraus vollkommen ersichtlich, und die bei der Analyse beider erhaltenen Zahlen stimmen durchaus überein.

Ich vermuthe, dafs die Veränderung, welche das Amid durch das Alkali erleidet, einfach in einer Verdoppelung der Elemente beruht, diefs ist wenigstens die einfachste Ansicht, welche man haben kann, da überdiefs die neue Substanz das einzige Product ist. Aus den Analysen der durch diese Substanz gebildeten Salze wird man auch sehen, dafs das Verhältnifs, in welchem sie mit organischen sowohl als unorganischen Säuren, neutrale Salze bildet, durch die Formel : C_{30} H_{12} N_2 O_6, also das Doppelte der Formel des Amids : C_{15} H_6 N O_3 ausgedrückt wird. Da aber die Constitution dieser letzteren Substanz bei der Unbekanntschaft mit der des Oeles selbst etwas ungewifs seyn mufs, bleibt obige Ansicht immer nur eine Muthmafsung. Ich gehe nun zur Beschreibung der Eigenschaften der neuen Base, ihrer vorzüglichsten bisher untersuchten Salze und der besten Methode, beträchtliche Quantitäten davon darzustellen, über.

Aus siedendem Wasser krystallisirt die Substanz in feinen, zarten, weifsen, seidenglänzenden, dem Caffeïn sehr ähnlichen, an der Luft und im trocknen luftleeren Raume unveränderlichen Nadeln. Sie hat nur wenig Geschmack, trotz der starken Bitterkeit ihrer Salze, welche jedoch geringer als die der China-Alkaloide ist. Sie ist geruchlos. Bei einer weit niederen Temperatur als der Siedpunkt des Wassers, schmilzt sie zu einer schweren, beinahe farblosen ölartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zuerst die Consistenz eines weichen Harzes annimmt, dann aber wieder hart und krystallinisch wird. An der Luft stark erhitzt, entzündet sich die neue Substanz und brennt mit rother rauchender Flamme unter Hinterlassung einer Spur Kohle. Sie löst sich in ungefähr 135 Theilen siedenden Wassers, welches jedoch nach dem Erkalten kaum noch eine Spur davon in Lösung hält. Alkohol und Aether lösen sie in der Kälte mit

der gröfsten Leichtigkeit; beim freiwilligen Verdunsten setzt die alkoholische Lösung ausgezeichnet schöne, seidenglänzende Krystalle ab. Ihre alkalische Reaction tritt besonders stark in einer Lösung in heifsem Wasser oder Alkohol hervor. Verdünnte Säuren lösen sie ebenfalls mit gröfster Leichtigkeit und werden, wenn nicht im Ueberschusse angewandt, vollkommen davon neutralisirt. Ammoniak oder ein fixes Alkali scheidet die Base aus diesen Verbindungen unverändert wieder ab. Kein Salz dieser neuen Base giebt mit Lösungen von Eisen-, Kupfer-, Silber-, Calcium- oder Bariumoxyd Niederschläge, wohl aber das salzsaure Salz mit Sublimat ein weifses und mit Platinchlorid ein gelbes unlösliches Doppelsalz. Weiter ist noch merkwürdig, dafs sie unter keiner Bedingung durch Gallustinktur gefällt wird. So mächtig ist die Basicität dieses Alkaloids, dafs es mit einer Salmiaklösung gekocht, sich unter Abscheidung des Ammoniaks der Salzsäure bemächtigt.

Die Salze, welche dieser eigenthümliche Körper bildet, sind zahlreich und lohnten sich wahrscheinlich einer erschöpfenderen Untersuchung; das Wenige bis jetzt darüber Bekannte ist Folgendes:

Salzsaures Salz. Man erhält es leicht durch Sättigung warmer verdünnter Salzsäure mit dem Alkaloide. Das Salz reagirt vollkommen neutral und bildet Büschel von feinen seidenglänzenden, denen des salzsauren Morphins ähnlichen Nadeln. In reinem Wasser ist es leicht löslich, weit weniger in überschüssiger Salzsäure. Ihren Glanz behalten die Krystalle, wenn sie im *luftleeren Raume* über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Menge des angewandten Salzes	5,855	5,435	6,115
» der erhaltenen Kohlensäure	12,00	11,12	12,55
» des » Wassers	2,49	2,27	2,56.

In 100 Theilen sind daher :

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	55,99	—	55,62	—	55,97
Wasserstoff	4,72	—	4,64	—	4,65.

6,027 Grm. des Salzes gaben 2,65 Grm. Chlorsilber = 10,67 pC. Chlor.

0,68 Grm. des Salzes gaben 2,92 Grm. Chlorsilber = 10,60 pC. Chlor.

6,147 Grm. gaben 8,24 Grm. Platinsalmiak oder 8,45 pC. Stickstoff.

Berechnet man die Formel : $C_{30} H_{12} N_2 O_6 + H Cl + 2 HO$ auf 100 Theile, so erhält man mit den obigen übereinstimmende Zahlen, nämlich :

Kohlenstoff	55,81
Wasserstoff	4,65
Stickstoff	8,72
Chlor	10,98
Sauerstoff	19,84
	100,00.

Beim Vermischen einer Lösung des neuen salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung, erhält man einen fast unlöslichen hellgelben krystallinischen Niederschlag, eine Verbindung beider Salze. Beim Erhizen schwärzt und zersetzt er sich. Trocken erhitzt schmilzt er unter Schwärzung und erstaunlicher Aufblähung, ammoniakalische Dämpfe ausstofsend; die rückständige Kohle läfst sich nur langsam und schwierig einäschern. Die Analyse dieses Doppelsalzes gab folgende Resultate :

Menge	des angewandten Salzes	7,28
»	der erhaltenen Kohlensäure	10,16
»	des » Wassers	1,97

In 100 Theilen sind daher :

Kohlenstoff	38,06
Wasserstoff	3,00.

16,43 Grm. des Salzes gaben 3,36 Grm. oder 20,45 pC. metallisches Platin.

Berechnet man die Formel : $C_{30} H_{12} N_2 O_6 + H Cl + Pt Cl_2$ auf 100 Theile, so erhält man :

Kohlenstoff	37,97
Wasserstoff	2,74
Platin	20,90.

Salpetersaures Salz. Ein sehr schönes Salz, welches harte, farblos durchsichtige, aufserordentlich glänzende Krystalle, deren Krystallform noch unbestimmt ist, bildet. In reinem Wasser ist es leicht, in überschüssiger Salzsäure aber sehr schwer löslich. In einer trocknen Atmosphäre effloresciren die Krystalle, werden undurchsichtig und enthalten dann : $C_{30} H_{12} N_2 O_6 + NO_5 + HO$, wie aus folgenden Resultaten der Analyse ersichtlich :

Menge des angewandten Salzes	5,62
» der erhaltenen Kohlensäure	11,19
» des » Wassers	2,02.

Daher sind in 100 Theilen :

Kohlenstoff	54,30
Wasserstoff	3,99.

Nach der Formel berechnet :

Kohlenstoff	54,35
Wasserstoff	3,93.

Oxalsaure Salze. Das neutrale Salz löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt, wenn die Lösung hinreichend concentrirt ist, wie das salzsaure Salz, in Büscheln von Nadeln. Das saure Salz ist in der Kälte sehr schwer löslich, krystallisirt aber mit grofser Leichtigkeit aus einer erkaltenden heifsen Auflösung. Es stellt dünne durchsichtige Tafeln dar, welche in dem trocknen luftleeren Raume ihren Glanz behalten und in Lösung sehr sauer reagiren. Die unten angeführten Resultate der Analyse führen zur Formel : $C_{30} H_{12} N_2 O_6 + 2 C_2 O_3 + 2 HO$.

Menge des angewandten Salzes		4,808
„ der erhaltenen Kohlensäure		10,05
„ des „ Wassers		1,76.

4,85 Grm. gaben 5,95 Grm. Platinsalmiak oder 7,74 pC. Stickstoff.

In 100 Theilen sind daher :

Kohlenstoff	57,01
Wasserstoff	4,06
Stickstoff	7,74
Sauerstoff	31,19
	100,00.

Nach der Formel berechnet :

Kohlenstoff	56,96
Wasserstoff	3,91
Stickstoff	7,85
Sauerstoff	31,28
	100,00.

Das *essigsaure Salz* ist sehr leicht löslich und anscheinend nicht oder wenigstens nur mit der gröfsten Schwierigkeit krystallisirbar.

Es folgt jetzt hier eine vortreffliche und leichte Methode, das Alkaloid rein und weifs darzustellen. Das in der Luft oder besser im luftleeren Raume über Vitriolöl getrocknete Amid trägt man in eine grofse Menge siedendheifser verdünnter Kalilauge, welche in einer über eine Spirituslampe gestellten Glasflasche enthalten ist. Nach zehn oder fünfzehn Minuten langem Kochen ist die Umwandlung vollständig, und die neue Substanz zeigt sich als ein schweres gelbliches Oel, welches sich nach Entfernung des Gefäfses vom Feuer, am Boden desselben ansammelt und beim Erkalten fest wird, indem die durch die Flüssigkeit gelöste Substanz herauskrystallisirt. Nach gänzlicher Erkaltung

bringt man das Ganze auf ein Filter, wascht es mit wenig kaltem Wasser aus und löst es dann in einer grofsen Menge einer verdünnten siedenden Lösung von Oxalsäure, mit Ueberschufs von Säure auf. Die heifs filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten grofse Krystallgruppen von dunkel gefärbtem und unreinem saurem oxalsaurem Salze ab. Man sammelt das Salz auf einem Filter, wascht und prefst es etwas aus, löst es in siedendem Wasser und erhitzt die Lösung einige Minuten mit durch Salzsäure gereinigter Thierkohle. Die filtrirte Lösung setzt von Neuem vollkommen weifses und reines saures oxalsaures Salz ab, aus welchem man durch Lösen in einer grofsen Menge siedenden Wassers, Hinzufügen von Ammoniak im Ueberschusse und schnelle Filtration bei hoher Temperatur, das Alkaloid in Krystallen erhalten kann. Die nach dem Erkalten gebildeten Krystalle sammelt man schnell und wascht sie zur Entfernung der Ammoniak- und anderer Salze mit kaltem Wasser, bis eine Probe des Alkaloids auf einem Platinbleche verbrannt, keinen Rückstand mehr läfst.

Ich bin in Verlegenheit über die passendsten, diesen sonderbaren Körpern beizulegenden Benennungen, die nur dann zweckmäfsig gewählt werden können, wenn man über den wahren Ursprung des Oeles im Reinen ist. Dem Scheine nach ist diese Substanz mit der Ameisensäure nur durch ihre gleichzeitige Entstehung verwandt. Mit der Zucker- und Amylonreihe hat sie ihrer Constitution nach Gemeinschaft, weil sie Wasserstoff und Sauerstoff, in dem Verhältnisse, wie sie Wasser bilden, enthält, und in seinen Eigenschaften steht es dem Bittermandel- und überhaupt allen flüchtigen Oelen nahe. So weit sich meine eigenen Untersuchungen erstrecken, scheint das Oel am leichtesten und in gröfster Quantität aus der Kleie darstellbar, denn 1 Pfund Kleie mit der Hälfte ihres Gewichtes Schwefelsäure und 3 Pfund Wasser destillirt, lieferte nahe eine Drachme Oel, wäh-

rend aus derselben Quantität Reis oder Kartoffelstärke nur unscheinbare Spuren erhalten werden konnten. Unter diesen Umständen möchte vielleicht vorläufig der Name »Furfurol« (von Furfur Kleie und Oleum Oel) anzunehmen seyn; und in der That war auch, wie ich weifs, derselbe Name von dem Manne vorgeschlagen, welcher vor mehreren Jahren eine bedeutende Quantität dieses Oeles (wovon ich, wie schon erwähnt, eine Portion zu gegenwärtiger Untersuchung bekam) darstellte, und sich bemühte, eine technische Anwendung desselben zu entdecken.

Die vorläufige Nomenklatur wird daher folgende seyn:

I. Das durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kleie erhaltene Oel, benannt »*Furfurol*« . . . . $C_{15}\ H_{6}\ O_{6}$

II. Product der Einwirkung von Ammoniak auf Furfurol oder »*Furfurolamid* . . . $C_{15}\ H_{6}\ N\ O_{3}$

III. Alkaloid durch Verdopplung der Elemente des Furfurolamids entstanden oder »*Furfurin*« . . . . $C_{30}\ H_{12}\ N_{2}\ O_{6}$.

Zum Schlusse bitte ich die Aufmerksamkeit auf das weite und vielverheifsende Feld der Untersuchung, welches sich dem Studium in der Wirkung des Ammoniaks auf die flüchtigen Oele und andere zusammengesetzte Körper öffnet, zu lenken, ein Studium, welches möglicherweise vieles Licht über die Entstehung der Alkaloide in den Pflanzen verbreiten und zu wichtigen praktischen Resultaten führen kann, durch Hindeutung auf die Mittel, nach Belieben einige der kräftigen und kostbaren Arzneimittel dieser Klasse von Körpern darstellen zu können.

Ueber das Harz des Olivenbaums und über das Olivil;

von *Ascanio Sobrero*, Dr. med.

Der wilde Olivenbaum des südlichen Italiens und der Insel Sardinien liefert einen harzartigen Saft, welcher wie das Gummi unserer Fruchtbäume dem Stamme entquillt und unter dem Namen »Gummi des Olivenbaums« im Handel vorkommt. Diese Materie besteht gewöhnlich aus kleineren oder gröfseren Tropfen, bisweilen von weifslicher, häufiger von brauner oder röthlicher Farbe; nicht selten findet man sie auch in unregelmäfsigen Stücken von harzartigem Bruch und marmorartig in einander laufenden Farben, welche offenbar davon herrühren, dafs Harztropfen von verschiedener Farbe aneinander hafteten, mitunter endlich auch in runden Stücken von der Gröfse einer Nufs und von demselben Bruch und derselben Farbe, wie die vorhergehenden Sorten. Das Olivenharz fühlt sich trocken an, es ist leicht zerbrechlich und ohne bemerklichen Geruch; durch Reiben wird es elektrisch. Auf einem Metallblech erhitzt, schmilzt es zuerst, alsdann zersetzt es sich unter Entwickelung dicker Dämpfe, welche einen sehr angenehmen Geruch verbreiten, an Benzoëharz und Gewürznelkenöl erinnernd. Dieser Eigenschaft verdankt es seine Anwendung in Italien und Sardinien, wo man es zum Räuchern der Krankenzimmer braucht, indem sein Geruch im Uebrigen in keinerlei Weise beschwerlich fällt *).

---

*) Es scheint, dafs die Anwendung des Olivenharzes sich auf Italien und die Insel Sardinien beschränkt; vergeblich habe ich es in Paris bei den ersten Droguisten gesucht. Das Harz, dessen ich mich bei meinen Untersuchungen bediente, war mir von Turin geschickt worden.

Bei der Untersuchung dieses Harzes entdeckte Pelletier im Jahre 1816 einen krystallinischen Körper, den er unter dem Namen *Olivil* seinen Haupteigenschaften nach beschrieben hat. Er erhielt diese Substanz, indem er eine Auflösung des Harzes in Weingeist der freiwilligen Verdunstung überliefs; das krystallinisch ausgeschiedene Olivil wurde, um es von anhängenden harzartigen Stoffen zu trennen, mit Aether behandelt und zum zweiten Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Folgende sind nach Pelletier seine Eigenschaften.

Es ist weifs, geruchlos, bitter süfslichen Geschmackes, ohne Wirkung auf Lackmustinctur; aus Alkohol krystallisirt es bald in Nadeln, bald scheidet es sich in Körnern aus von stärkemehlartigem Aussehen. Bei + 70° schmelzend, nimmt es das Ansehen eines Harzes an und wird idioelektrisch; bei höherer Temperatur zersetzt es sich, auf glühende Kohlen geworfen verbrennt es, aber nur schwierig, unter Verbreitung vielen Rauches. Es löst sich in seinem 32fachen Gewichte siedenden Wassers, beim Erkalten scheidet es sich aus, indem die Flüssigkeit milchicht trübe wird. Durch anhaltendes Sieden wird es verändert und verwandelt sich in eine ölartige Materie, welche sich auf der Oberfläche des Wassers sammelt. Olivil löst sich in Alkohol und Essigsäure, scheint aber unlöslich zu seyn in Aether, ebenso ist es nur in sehr geringer Menge in fetten und aetherischen Oelen löslich. Verdünnte Alkalien verändern es nicht bemerklich, sie begünstigen aber seine Auflösung in Wasser. Salpetersäure löst es in der Kälte mit tiefrother Farbe; in der Wärme zersetzt sie es unter Entwickelung von Kohlensäure und Oxyden des Stickstoffs, während sich gleichzeitig Oxalsäure und eine geringe Menge gelber bitterer Materie bildet. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es augenblicklich, von verdünnter wird es nicht angegriffen. Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird von einer wässerigen Olivillösung in weifsen Flocken gefällt. Bei der Elementaranalyse fand Pelletier 63,84 Kohlenstoff,

8,06 Wasserstoff und 28,10 Sauerstoff, aus welchen Zahlen er die Aequivalentenformel : C_{14} H_9 O_2 ableitete *).

Seit der Arbeit des französischen Chemikers hat sich, so viel ich weifs, Niemand mit der Zusammensetzung und den Reactionen des Olivils beschäftigt, sey's wegen der Schwierigkeit, sich das Harz des Olivenbaums zu verschaffen, sey's, weil weder das Harz noch die krystallinische Materie, welche es enthält, bis jetzt eine nützliche Anwendung in der Medicin und den Künsten gefunden hat. Das Olivil reiht sich, sowohl hinsichtlich der Charaktere, welche ihm Pelletier zuschreibt, als auch seiner Zusammensetzung nach, den neutralen stickstofffreien, organischen Körpern an, es steht dem Salicin und Phloridzin zur Seite, deren Studium zu so wichtigen Resultaten geführt hat, dafs es mir von Interesse schien, auch das Olivil einer gründlicheren Untersuchung zu unterwerfen, um durch neue Versuche seine Geschichte zu vervollständigen und mit gröfserer Schärfe seine Beziehungen zu andern Körpern festzustellen. Diefs der Zweck der in der folgenden Abhandlung beschriebenen Versuche, welche ich theils in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Pelouze in Paris, theils in dem des Hrn. Prof. Liebig in Giefsen angestellt habe.

Darstellung des Olivils. Das Harz des Olivenbaums scheint mir aus vier verschiedenen Materien zu bestehen. Diese sind : 1) ein Harz, welches in Aether und heifsem Alkohol löslich ist; aus letzterem scheidet es sich beim Erkalten wieder aus, da es in der Kälte fast unlöslich in Alkohol ist. 2) Ein in Aether nur wenig lösliches Harz, das sich aber sowohl in der Wärme als auch in der Kälte in wasserfreiem und wasserhaltigem Alkohol mit der gröfsten Leichtigkeit auflöst. 3) Eine gummiartige, in Aether und Alkohol unlösliche, in Wasser nur wenig lösliche

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. LI p. 198.

Materie. 4) Olivil. Pelletier hat die Gegenwart von Benzoësäure in dem Harze angegeben. Ich konnte niemals die geringste Spur dieser Säure wahrnehmen, weder in dem Harze selbst, noch unter seinen Zersetzungsproducten.

Bei der Darstellung habe ich ungefähr dieselbe Methode befolgt, deren sich Pelletier bediente *). Das Harz wurde in ein feines Pulver verwandelt und 24 Stunden lang unter wiederholter Erneuung der Flüssigkeit mit Aether digerirt; der Rückstand löst sich beinahe vollständig in siedendem Alkohol von 36° und die schnell filtrirte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer verwirrten Krystallmasse. Was sich in Alkohol nicht löste, besteht aus der gummiartigen Materie und aus Holzfaserresten. Der Krystallbrei von Olivil wird nun am besten auf ein Filter geworfen, um den Alkohol, welcher das Harz aufgelöst enthält, ablaufen zu lassen und dann mit geringen Mengen kalten Alkohols von 36° gewaschen. Dieses Waschen erfordert nicht viel Alkohol, man erhält das Olivil schnell vollkommen weifs, und es bedarf nunmehr nur noch einer Umkrystallisation aus Alkohol, um es rein zu haben.

Eigenschaften des Olivils. Das auf die beschriebene Weise dargestellte Olivil besitzt die folgenden Eigenschaften: es ist weifs, geruchlos und bittersüfslichen Geschmackes. In der Wärme schmilzt es zu einer durchsichtigen Masse, welche beim Erkalten das krystallinische Gefüge nicht wieder annimmt, sondern Sprünge bekommt wie ein Harz. In diesem Zustande ist es in so hohem Grade idioelektrisch, dafs sich beim Pulvern die Theilchen um die Pistille herum und auf den Wänden des Mörsers in Masse anlegen. In höherer Temperatur zersetzt es sich; auf einer Platinklinge erhitzt, schmilzt es zuerst, dann schwärzt es sich und verbrennt mit weifser Flamme unter Zurücklassung einer grofsen Menge leicht brennlicher, aschefreier Kohle. Der Geruch, wel-

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. LI p. 197.

chen es bei unvollkommener Verbrennung verbreitet, ist demjenigen ähnlich, welcher das rohe Harz charakterisirt; die weifsen Dämpfe, welche sich dabei entwickeln, besitzen eine stark saure Reaction. Ich komme in der Folge auf die Producte dieser Zersetzung zurück.

Das Olivil löst sich in Alkohol, Holzgeist, Aether und Wasser, es löst sich in fixen und flüchtigen Oelen. Siedender Alkohol scheint es in jedem Verhältnifs aufzunehmen; beim Erkalten scheidet es sich, wenn die Lösung concentrirt und reich an harzartigen Stoffen ist, in Gestalt stärkemehlartiger Körner aus; im entgegengesetzten Falle und besonders, wenn man langsam abkühlt, krystallisirt es in weifsen durchsichtigen Nadelprismen, welche sich sternförmig um einen Mittelpunkt vereinigen; Aether löst das Olivil nur in geringer Menge; beim Verdampfen erhält man keine regelmäfsigen Krystalle. Holzgeist löst es ebenfalls, scheint sich aber zu seiner Krystallisation weniger gut zu eignen, als Alkohol. Auch in Wasser ist es löslich, besonders in der Wärme; die heifse Auflösung in Wasser zeigt das von Pelletier beobachtete Verhalten jedesmal, wenn das Olivil nicht vollständig von harzartigen Materien befreit ist, in diesem Falle trübt sie sich beim Erkalten, erst nach langer Zeit wieder klar werdend, oder sie setzt vielmehr das Olivil in Gestalt einer körnigen, jeder krystallinischen Structur entbehrenden Masse ab. Das reine Olivil krystallisirt recht gut aus Wasser; man läfst am besten eine ungefähr bei + 70 gesättigte Lösung langsam erkalten. Die Krystalle, in denen sich das Olivil aus einer solchen Lösung ausscheidet, sind farblose durchsichtige, zu Sternen vereinigte Prismen, bisweilen mehrere Millimeter lang. Diese Krystalle enthalten Wasser, welches sie nur theilweise im leeren Raum verlieren.

Erwärmt man Wasser, in welchem mehr Olivil suspendirt ist, als es lösen kann, auf + 70°, so schmilzt die nicht gelöste Menge und bedeckt in Form eines schweren Oeles den Boden

des Gefäfses; beim Erkalten erstarrt es zu einer undurchsichtigen krystallinischen Masse. Diese Erscheinung beobachtet man nicht, wenn das Olivil noch eine kleine Menge harzartiger Materien enthält. Durch Sieden mit Wasser erleidet das reine Olivil nicht die geringste Veränderung; ich habe eine Auflösung desselben in destillirtem Wasser während mehrerer Stunden im Sieden erhalten, ohne jemals die Verwandlung in eine ölartige Materie beobachtet zu haben, welche Pelletier angegeben hat. Beim Erkalten erhielt ich stets wieder Krystalle.

Das Olivil besitzt keine bemerkliche Reaction auf Pflanzenfarben, es vermag nicht die kohlensauren Alkalien zu zersetzen. Ammoniakflüssigkeit, kaustisches Kali und Natron lösen es mit Leichtigkeit in der Kälte, durch Essigsäure wird es aus der concentrirten Lösung gefällt, ohne eine bemerkliche Veränderung erlitten zu haben. Die Auflösung in kaustischem Kali färbt sich Anfangs gelblich, dann blafsgrün, endlich braun; die Färbung scheint durch den Sauerstoff der Luft begünstigt zu werden. Säuren fällen aus dieser Lösung einen Niederschlag, der nur wenig in Wasser löslich ist, von Alkohol aber und Aether mit grofser Leichtigkeit aufgelöst wird; dieser Körper scheint einige Analogie mit den Harzen zu haben, und den Basen gegenüber die Rolle einer ziemlich starken Säure zu spielen. Ich habe bis jetzt Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Materie nicht studirt, indessen gedenke ich die Einwirkung der alkalischen Basen auf das Olivil, welche verwickelter ist als sie auf den ersten Blick erscheint, zum Gegenstande späterer Forschungen zu machen. Schwache Säuren und stark verdünnte Mineralsäuren üben keine bemerkliche chemische Wirkung auf das Olivil aus; es krystallisirt aus Wasser, welches man mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure versetzt hat. Salpetersäure jedoch greift es schon in ziemlich verdünntem Zustande, besonders unter Mitwirkung der Wärme lebhaft an. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure üben eine eigenthümliche Wirkung auf das

Olivil aus, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde; Salpetersäure oxydirt es mit der gröfsten Heftigkeit, wobei die Flüssigkeit eine tiefe rothgelbe Farbe annimmt. Diese Farbe erscheint selbst durch Zusatz sehr schwacher Salpetersäure zu äufserst verdünnten Auflösungen von Olivil, so dafs man sich der Salpetersäure zur Nachweisung selbst geringer Spuren von Olivil bedienen kann. Ist die Salpetersäure concentrirt, so greift sie das Olivil schon in der Kälte unter heftigem Aufbrausen und Entwickelung salpetriger Säure an. Wendet man dagegen gewöhnliche, mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure an, so ist die Reaction minder heftig, die Mischung entfärbt sich beim Erwärmen beinah vollständig, es entwickeln sich kaum rothe Dämpfe, und man erhält, wenn man die Operation in einer Retorte vornimmt, als Destillat eine grofse Menge Cyanwasserstoffsäure, neben einer kleinen Quantität mit übergegangener Salpetersäure. Zu Ende der Destillation behält man in der Retorte eine syrupartige Flüssigkeit, welche, wenn die Reaction nicht zu lebhaft und das angewendete Olivil rein war, nur wenig gefärbt ist und beim Erkalten Krystalle von Kleesäure liefert. 0,943 Grm. Olivil, auf die bezeichnete Weise behandelt, gaben mir 0,034 Grm. oder 3,6 pC. Cyanwasserstoffsäure und 0,244 Grm. oder 26 pC. wasserfreier Kleesäure.

Das Olivil oxydirt sich mit der gröfsten Leichtigkeit, einige Tropfen seiner wässerigen Auflösung trüben augenblicklich eine Chlorgoldlösung, indem sie das Metall ausscheiden, auf dieselbe Weise wird salpetersaures Silberoxyd reducirt, eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd färbt sich beim Sieden mit Olivil sogleich hellgrün.

Das Chlor greift das Olivil sehr rasch an. Läfst man einen Strom Chlorgas durch eine wässerige Auflösung von Olivil streichen, so erzeugt sich ein brauner flockiger Niederschlag, welcher nur wenig löslich in Wasser ist und sich mit Leichtigkeit in Alkohol auflöst, gleichzeitig wird Chlorwasserstoffsäure gebildet.

Bei fortdauernder Einwirkung des Chlors zersetzt sich der braune Körper wieder unter Entwickelung von Kohlensäure. Er enthält Chlor, welches augenscheinlich eine Quantität Wasserstoff des Olivils ersetzt hat.

Olivil, obgleich es keine Reaction auf Pflanzenfarben ausübt, verbindet sich nichtsdestoweniger mit Bleioxyd; eine Olivillösung wird von basisch essigsaurem Bleioxyd in weifsen Flocken gefällt, selbst dann noch, wenn man Bleioxyd in Gegenwart von Olivil niederschlägt, erhält man eine Verbindung beider Körper.

Schmelzpunkt des Olivils. Pelletier fand den Schmelzpunkt des Olivils bei + 70°. Meine Versuche haben zu folgenden Resultaten geführt. Ich habe bereits bemerkt, dafs es unter Wasser bei + 70° schmilzt, was mit den Versuchen Pelletier's übereinstimmt. Stellt man aber den Versuch ohne Gegenwart von Wasser an, so beobachtet man ein anderes Verhalten. Olivilkrystalle können ohne Veränderung bis auf + 118° — 120° erhitzt werden; bei dieser Temperatur aber schmelzen sie vollständig. Läfst man nunmehr erkalten und untersucht von Neuem den Schmelzpunkt, so findet man ihn jetzt bei + 70°. Das Olivil hat hierbei seine Zusammensetzung nicht geändert. Löst man die amorphe Masse in Alkohol auf und läfst sie krystallisiren, so steigt der Schmelzpunkt wieder auf 120°. Das Olivil bietet demnach ein neues Beispiel veränderlicher Schmelzbarkeit eines und desselben Körpers dar, ohne Veränderung der chemischen Zusammensetzung und lediglich abhängig von der im krystallisirten und amorphen Zustande verschiedenen Anordnung der Molecule. Das Olivil reiht sich in dieser Beziehung der Lithofellinsäure, der Silvinsäure, dem Zucker u. s. w. an.

Elementare Zusammensetzung des Olivils.

Bei dem Studium der elementaren Zusammensetzung des Olivils beobachtete ich, dafs es in zwei verschiedenen Zuständen vorkommen kann, nämlich sowohl wasserfrei, als auch als

Hydrat; und es scheint sogar wahrscheinlich, dafs es sich in zwei Verhältnissen mit Wasser verbinden und so ein erstes und ein zweites Hydrat darstellen kann.

Wasserfreies Olivil. — Man erhält es durch Krystallisation aus absolutem Alkohol, oder besser, indem man das aus Wasser krystallisirte Olivil schmilzt und so lange in Flufs erhält, bis es Nichts mehr von seinem Gewichte verliert. In diesem Zustande ist es durchsichtig, farblos oder schwach gelblich.

Die Verbrennungen mit Kupferoxyd, welche ich damit machte, gaben folgende Resultate :

I. 0,3180 Substanz gaben 0,7365 Kohlensäure und 0,2030 Wasser.

II.	0,3380	gaben	0,7900	Kohlensäure	und 0,2065	Wasser.
III.	0,3270	»	0,7580	»	» 0,1955	»
IV.	0,4900	»	1,1470	»	» 0,2900	»
V.	0,3919	»	0,9082	»	» 0,2402	»

Berechnet man aus diesen Resultaten die Zusammensetzung der Substanz in 100 Theilen, so findet man folgende Zahlen :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	63,16	63,74	63,21	63,84	63,17
Wasserstoff	7,09	6,78	6,64	6,75	6,80
Sauerstoff	29,75	29,48	30,15	29,41	30,03
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Berechnet man aus der gefundenen Zusammensetzung eine Formel, so findet man als den wahrscheinlichsten Ausdruck der Zusammensetzung des wasserfreien Olivils, die Formel: $C_{14}\ H_9\ O_5$, oder $C_{28}\ H_{18}\ O_{10}$ *). Man sieht in der That, dafs das Mittel der Analyse nahe mit der nach der Formel berechneten Zusammensetzung übereinstimmt.

---

*) C = 75,0; H = 12,5.

	Gefunden		Aequivalente		Berechnet
Kohlenstoff	63,42	—	28	—	63,15
Wasserstoff	6,81	—	18	—	6,79
Sauerstoff	29,77	—	10	—	30,06
	100,00.				100,00.

Von den zwei angegebenen Formeln wähle ich die letztere, denn sie stimmt am besten mit den Verbindungen des Olivils mit Wasser und Bleioxyd.

Erstes Hydrat des Olivils. — Das in Wasser krystallisirte Olivil, welches so lange im luftleeren Raume blieb, bis es sein Gewicht nicht mehr veränderte, ist reicher an Wasserstoff und Sauerstoff, als das wasserfreie Olivil, dessen Analyse ich angegeben habe.

I. 0,2940 der Substanz gaben 0,6600 Kohlensäure und 0,1860 Wasser.

II. 0,3330 gaben 0,7425 Kohlensäure und 0,2140 Wasser, wonach sie in 100 Theilen zusammengesetzt ist, aus:

	I.		II.
Kohlenstoff	61,22	—	60,81
Wasserstoff	7,03	—	7,14
Sauerstoff	31,75	—	32,05
	100,00	—	100,00.

Leitet man daraus eine Formel ab, so erhält man den Ausdruck der Zusammensetzung:

$$C_{28}\ H_{19}\ O_{11},\ \text{oder besser}\ C_{28}\ H_{18}\ O_{10} + HO.$$

Das Mittel der beiden Analysen stimmt in der That mit den aus der Formel berechneten Zahlen:

	Gefunden		Aequivalente		Berechnet
Kohlenstoff	61,01	—	28	—	61,09
Wasserstoff	7,08	—	19	—	6,90
Sauerstoff	31,91	—	11	—	32,01
	100,00				100,00.

Als Controle für die angeführten Resultate, habe ich den Gewichtsverlust, welchen das erste Hydrat des Olivils durch Schmelzen erleidet, bestimmt.

I.	0,2925 Olivil	verloren	0,0075	oder	2,56 pC.
II.	0,4800	» »	0,0130	»	2,71 »
III.	0,4195	» »	0,0140	»	3,33 »

Der Rechnung nach sollte ein Verlust von 3,27 pC. Statt finden.

Zweites Hydrat des Olivils. Das in Wasser krystallisirte Olivil, so lange zwischen Fliefspapier geprefst, bis es pulverig und trocken anzufühlen ist, enthält doppelt so viel Wasser als das erste Hydrat. Erhitzt man es zum Schmelzen, so erhält man wasserfreies Olivil.

I.	1,0245 Olivil	verloren	0,0610	oder	5,95 pC.
II.	1,3205	» »	0,0815	»	6,17 »

Nimmt man an, dafs das Olivil in diesem Falle mit dem Wasser ein wahres Salz bildet, welches durch die Formel :

$$C_{28}\ H_{20}\ O_{12}, \text{ oder } C_{28}\ H_{18}\ O_{10} + 2\ HO$$

ausgedrückt wird, so sollte der durch das Schmelzen verursachte Verlust 6,33 pC. betragen.

Alles zusammengenommen, was ich über die elementare Zusammensetzung des Olivils gesagt habe, so erhält man für die drei verschiedenen Zustände, unter welchen dasselbe vorkommt, folgende Formeln und Aequivalentenzahlen :

Wasserfreies Olivil	$C_{28}\ H_{18}\ O_{10}$	= 3325,00.
Erstes Hydrat	$C_{28}\ H_{19}\ O_{11}$	= 3437,50.
Zweites »	$C_{28}\ H_{20}\ O_{12}$	= 3550,00.

Aus den durch meine Versuche gefundenen Resultaten sieht man leicht, dafs die Zusammensetzung des Olivils beträchtlich von der von Pelletier angegebenen abweicht. Bei Betrachtung der Zusammensetzung des wasserfreien Olivils sieht man, dafs meine für den Kohlenstoff angegebenen Zahlen sich nicht

sehr von den, vom französischen Chemiker angegebenen entfernen, indem er in der That dafür die Zahl 63,84 angiebt, während ich im Mittel 63,42 gefunden habe. Aber eine namhafte Differenz findet Statt zwischen der von Pelletier für den Wasserstoff gegebenen Zahl 8,06 und 6,81 der von mir gefundenen, eine Differenz, welche mehr als 1 pC. beträgt. Diese Differenz ist so grofs, dafs ich sie keinem Beobachtungsfehler von meiner Seite zuschreiben kann, um so mehr da alle von mir bei den verschiedenen Verbrennungen gefundenen Zahlen so nahe als möglich mit einander übereinstimmen, und die aus dem gegenwärtig bei dem Studium organischer Körper angewendeten analytischen Verfahren entspringenden Fehler sich blofs auf eine kleine Menge von Wasserstoff erstrecken, welche man mehr erhält und welche nicht in der Substanz enthalten ist, so dafs, wenn man geneigt seyn sollte, eine Correction meiner Zahlen vorzunehmen, diese mehr dazu dienen würde, die Differenz, welche zwischen meinen Zahlen und denen Pelletier's herrscht, zu vermehren, anstatt zu vermindern.

Verbindungen des Olivils. Das Aequivalent des Olivils suchte ich aus seinen Verbindungen mit Basen zu bestimmen, aber die einzige Base, mit welcher ich es verbinden konnte, ist das Bleioxyd, und selbst mit diesem konnte ich keine constante Verbindung zu Stande bringen. In der That kann das Olivil, wie alle Körper, welche nicht ausgeprägt electronegativ sind, mit dem Bleioxyde mehr oder weniger basische Verbindungen sehr veränderlicher Natur bilden, welche sich vermischen oder auch vielleicht unter sich Verbindungen in allen möglichen Verhältnissen eingehen. Um mir die Verbindung des Olivils mit Bleioxyd zu verschaffen, habe ich eine Methode befolgt, welche darin besteht, das Bleioxyd aus der Lösung des neutralen salpetersauren Salzes, in einer, einen grofsen Ueberschufs von Olivil enthaltenden Flüssigkeit, durch Ammoniak zu fällen. Ob-

gleich ich mehrmals Salze erhielt, in deren Zusammensetzung das Olivil gegen das Bleioxyd in keinem atomistischen Verhältnisse stand, habe ich doch auch ein Salz dargestellt, welches bei + 130° getrocknet, wasserfrei war und dessen Zusammensetzung sich durch 1 Aeq. Olivil = C_{28} H_{18} O_{10} und 2 Aeq. Bleioxyd ausdrücken läfst. Die durch die Analyse dieses Salzes erhaltenen Resultate sind folgende :

I. 0,5615 des Salzes gaben 0,254 Bleioxyd.
II. 0,5025 » » » 0,226 »
III. 0,6710 » » » 0,302 »

Hiernach wären in 100 Theilen des Salzes an Bleioxyd enthalten : 45,23 — 44,97 — 45,00. Der Theorie zufolge verbindet sich 1 Aeq. wasserfreies Olivil = 3325 mit 2 Aeq. Bleioxyd = 2789; wonach das Salz 45,61 pC. Oxyd enthalten mufs.

Die Verbrennung dieses Salzes hat mir Resultate geliefert, welche das so eben Gesagte bestätigen und vollständig mit der Theorie übereinstimmen.

I. 0,6310 des Salzes gaben 0,7960 Kohlensäure und 0,1930 Wasser.
II. 0,3325 desselben Salzes gaben 0,4195 Kohlensäure und und 0,1105 Wasser.

Da das analysirte Salz 45,61 pC. Bleioxyd enthält, so wird seine Zusammensetzung durch folgende Zahlen ausgedrückt :

	I.		II.
Kohlenstoff	34,39	—	34,40
Wasserstoff	3,39	—	3,69
Sauerstoff	16,61	—	16,30
Bleioxyd	45,61	—	45,61
	100,00	—	100,00.

Das Mittel dieser beiden Resultate stimmt aber mit der Theorie und der von mir angegebenen Formel überein :

	Gefunden		Aequivalente		Berechnet
Kohlenstoff	34,39	—	28	—	34,34
Wasserstoff	3,54	—	18	—	3,68
Sauerstoff	16,46	—	10	—	16,34
Bleioxyd	45,61	—	2	—	45,61
	100,00.				100,00.

Ist das Olivil in der wässerigen Lösung als zweites Hydrat enthalten, so ist die Entstehung des zweifach-basischen Salzes leicht zu erklären, indem man alsdann annimmt, dafs 2 Aeq. Oxyd die 2 Aeq. Wasser, welche hier die Rolle einer Basis spielen, ersetzen. Ich habe auch durch Fällung des dreifach basischen essigsauren Bleioxyds mit einer wässerigen Lösung des Olivils ein Bleisalz darzustellen versucht, die erhaltenen Salze waren aber immer von veränderlicher Zusammensetzung. So enthielt z. B. eines dieser Salze 47,96 — 47,07 — 47,31 pC. Bleioxyd, also etwas mehr als ein zweifach basisches Salz enthalten soll. Ein anderes zeigte einen Gehalt von 48,56 — 48,77 pC. Oxyd und ein drittes noch basischeres gab 55,22 — 55,40 — 55,35 pC. Oxyd, soviel zwar, als zur Bildung eines dreifach basischen Salzes, dessen Formel durch C_{28} H_{18} O_{10} + 8 PbO ausgedrückt wurde, nöthig wäre. In der That mufs ein solches Salz 55,70 pC. Oxyd enthalten.

Einwirkung der concentrirten Schwefel- und Salzsäure auf das Olivil. Olivirutin.

Uebergiefst man gepülvertes Olivil mit concentrirter Schwefelsäure, so nimmt es bald eine blutrothe Farbe an, welche nach und nach immer dunkler wird und zuletzt in Schwarz übergeht, wobei sicher eine Zerstörung der organischen Substanz vor sich geht. Bringt man aber, anstatt wie eben zu verfahren, in eine mäfsig concentrirte Auflösung des Olivils Schwefelsäure, so bilden sich unlösliche Flocken, welche sich zuerst blafsroth färben, dann aber immer mehr roth werden, je mehr Säure man

hinzubringt, endlich kommt ein Zeitpunkt, wo die organische Materie mit lebhafter Blutfarbe von der Säure gelöst wird. Durch Wasser kann man die Substanz wieder aus der Lösung fällen; sie ist löslich in Ammoniak und bringt mit diesem eine sehr schöne violette Färbung hervor; sie löst sich in Alkohol und wird durch Wasser aus der alkoholischen Lösung wieder gefällt; ihre alkoholische Lösung fällt die Lösung des dreifach basisch essigsauren Bleioxyds und, nach Hinzufügung von Ammoniak, die Lösung der Kalk- und Barytsalze. Aus der Mischung der Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd und der Substanz in Alkohol, setzt sich nach einiger Zeit ein Niederschlag, wahrscheinlich ein Kupferoxydsalz ab. In der Hitze wird die neue Substanz zerlegt, unter Entwickelung des eigenthümlichen, das Olivil charakterisirenden Geruchs. Die neue Substanz nenne ich *Olivirutin*.

Derselbe Körper entsteht auch durch die Einwirkung der Salzsäure. Setzt man nämlich trocknes Olivil in einer, durch kaltes Wasser abgekühlten Kugelröhre einem Strome trocknen salzsauren Gases aus, so wird letzteres rasch absorbirt, wobei das Olivil geschmolzen zu seyn scheint, es wird durchsichtig und nimmt eine grünliche Farbe an; erhöht man hierauf die Temperatur dadurch, dafs man den Apparat in ein Wasserbad bringt und dann das Ganze nach und nach erhitzt, so bemerkt man, dafs die grüne Farbe der Substanz verschwindet und letztere dagegen eine rothe Farbe annimmt, eine Verwandlung, welche bei + 100° vollständig ist. Dieses Product löst sich nicht in Wasser, sondern bleibt darin als schön rosenrothe Flocken suspendirt.

Aehnlicher Art, wie die vorhergehenden, sind die Erscheinungen, welche bei der Einwirkung der rauchenden Salzsäure auftreten; denn das Olivil löst sich in der Kälte darin unmittelbar unter schwachgrüner Färbung auf. Giefst man diese Lösung tropfenweise in Wasser, so scheidet sich das Olivil in Gestalt

weifser, in Wasser und Weingeist löslicher Flocken, welche alle Eigenschaften des unveränderten Olivils besitzen, aus; erhitzt man aber die salzsaure Lösung nach und nach in einem Wasserbade, so entsteht ein mehr oder weniger dicker dunkelrother Niederschlag, welcher unlöslich in Wasser ist und überhaupt alle Eigenschaften des durch Einwirkung der Schwefelsäure erhaltenen Productes besitzt.

Da die Kenntnifs der Veränderung, welche das Olivil durch concentrirte Säuren erleidet, wünschenswerth war, habe ich das Olivirutin der Elementaranalyse unterworfen. Zur Verbrennung diente mir eine Mischung von Kupferoxyd und chlorsaurem Kali, welche Vorsicht mir nöthig schien, da die Substanz nach dem Verbrennen auf einem Platinbleche eine grofse Menge Kohle hinterliefs.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure dargestelltes Olivirutin.

I. 0,525 der Substanz gaben 1,2855 Kohlensäure und 0,2807 Wasser.

II. 0,3360 gaben 0,8440 Kohlensäure und 0,2030 Wasser

III. 0,3235 „ 0,8185 „ „ 0,1855 „

woraus sich folgende Zusammensetzung berechnet :

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	68,40	—	68,50	—	68,89
Wasserstoff	6,08	—	6,71	—	6,34
Sauerstoff	24,52	—	24,79	—	24,77
	100,00	—	100,00	—	100,00

Durch Einwirkung von Salpetersäure erhaltenes Olivirutin.

Eine Verbrennung dieser Substanz gab folgende Zusammensetzung :

Kohlenstoff	67,96
Wasserstoff	6,19
Sauerstoff	25,85
	100,00.

Ein anderes Olivirutin von mehr dunkelrother Farbe hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	69,14
Wasserstoff	5,92
Sauerstoff	24,94.

Aus Voranstehendem sieht man, dafs concentrirte Schwefel- und Salzsäure auf das Olivil ein und dieselbe Wirkung ausüben, welche darin besteht, demselben Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse, wie sie Wasser bilden, zu entziehen und dadurch den Kohlenstoffgehalt zu vergröfsern; und wirklich entwickelt sich auch bei der ganzen Reaction keine Spur von Gas. Die Farbe des Olivirutins hängt von dieser Veränderung ab und steht im Verhältnisse zur Concentration der Säure. Es ist defshalb nicht zu verwundern, wenn die Zusammensetzung dieses Körpers veränderlich ist, da hierauf die Temperatur, die Concentration der Säure und die Zeit, während welcher die Reaction vor sich geht, von Einflufs seyn mufs. Da sich das Olivirutin von dem Olivil nur durch einen Mindergehalt von Wasserstoff und Sauerstoff unterscheidet, so ist vorauszusetzen, dafs die Producte der trocknen Destillation dieses Körpers den aus dem Olivil erhaltenen, mit welchen ich mich in der Folge vorzüglich beschäftige, analog sind, ich habe jedoch keine weitere Untersuchungen über diesen Körper gemacht.

Wirkung oxydirender Körper auf das Olivil. Hier führe ich blofs die Resultate meiner Untersuchungen über die Wirkung des Bleihyperoxyds und des sauren chromsauren Kalis auf das Olivil an.

Kocht man eine wässerige Olivillösung mit Bleihyperoxyd, so sieht man sogleich das Oxyd sich entfärben und leichter werden; kocht man mehrere Tage hindurch fort, so verwandelt sich alles Oxyd in ein bräunliches leichtes Pulver, eine Verbindung von Bleioxyd mit einem Oxydationsproducte des Olivils. Während der ganzen Operation entwickelt sich kein Gas, und

das Bleihyperoxyd giebt ohne Zweifel Sauerstoff an das Olivil ab, um damit eine Säure zu bilden.

Ich habe einige Grammen dieses Bleisalzes dargestellt, alsdann durch Schwefelwasserstoff zersetzt, den Niederschlag abfiltrirt und mit Alkohol ausgezogen, wodurch ich eine Lösung erhielt, welche beim Verdampfen einen dem Harze analogen Körper hinterliefs; es fehlte mir jedoch die Zeit, die Zusammensetzung dieses Körpers zu ermitteln.

Vermischt man eine Auflösung von Olivil mit einer Auflösung von doppelt chromsaurem Kali, so entsteht sogleich ein reichlicher Niederschlag von bräunlichen Flocken, welcher nach einigen Minuten körnig und grünlich wird.

Leichter erhält man den Niederschlag, wenn man beide Lösungen siedend mit einander mischt und die Mischung noch einige Zeit im Sieden erhält; es entwickelt sich hierbei eben so, wie bei der vorhergehenden Operation, kein Gas. Der Niederschlag sammelt sich, und zwar vorzüglich leicht, nach einigen Minuten langem Kochen, und läfst sich auf einem Filter mit grofser Leichtigkeit auswaschen; um ihn ganz rein zu haben, ist es gut, diefs zuerst mit siedendem Wasser, dann mit Alkohol vorzunehmen, um jede Spur fremder Materie zu entfernen. Bis + 150° erhitzt, verliert diese Verbindung alles Wasser; auf Platinblech erhitzt, zersetzt sie sich und verbrennt unter Hinterlassung von Chromoxyd, wobei sich der Geruch des Olivils verbreitet. Sie ist unkrystallisirbar und unlöslich in Wasser und Alkohol.

In diesem, wie im vorhergehenden Falle, hat eine Säure Sauerstoff auf das Olivil übertragen, welches sich, dadurch zu einer Säure werdend, mit dem vorhandenen Metalloxyde verband.

Ich habe auch die Quantität Chromoxyd in 100 Theilen dieser Verbindung bestimmt und die Zahlen : 21,05 — 22,21 — 21,25 gefunden. Eine Verbrennung desselben Salzes mit Kupferoxyd gab folgende Resultate :

0,3095 gaben 0,5095 Kohlensäure und 0,1205 Wasser.

Nimmt man das Mittel der für das Chromoxyd gefundenen Zahlen und berechnet die Resultate der Verbrennung für 100 Theile, so erhält man für die Zusammensetzung des Chromoxydsalzes :

Kohlenstoff	44,90
Wasserstoff	4,33
Sauerstoff	29,27
Chromoxyd	21,50
	100,00.

Diese Resultate zeigen die Einfachheit des oben besprochenen Vorganges. 2 Aeq. Chromsäure geben 3 Aeq. Sauerstoff an 1 Aeq. Olivil ab und es entsteht ein Salz, welches 1 Aeq. der dadurch gebildeten neuen Säure, deren Formel : $C_{28}\ H_{18}\ O_{13}$ ist und 1 Aeq. Chromoxyd enthält :

$$C_{28}\ H_{18}\ O_{10} + 2\ Cr\ O_3 = C_{28}\ H_{18}\ O_{13} + Cr_2\ O_3$$

und in der That stimmen die nach dieser Formel berechneten Zahlen mit den durch den Versuch gefundenen ziemlich genau überein :

	Gefunden		Aequivalente		Berechnet
Kohlenstoff	44,90	—	28	—	45,37
Wasserstoff	4,33	—	18	—	4,86
Sauerstoff	29,27	—	13	—	28,10
Chromoxyd	21,50	—	1	—	21,67
	100,00.				100,00.

Auch die Wirkung der Chromsäure auf das Olivil habe ich untersucht und mich dazu der, nach der Methode von **Fritzsche** durch Vermischen einer in der Kälte gesättigten Auflösung von doppeltchromsaurem Kali, mit ungefähr dem anderthalbfachen Volum concentrirter Schwefelsäure erhaltenen, möglichst von Schwefelsäure befreiten, bedient. Eine wässerige Lösung dieser Säure mit einer Olivillösung vermischt gab dieselben Resultate, wie das doppelt chromsaure Kali.

Die angeführten Erscheinungen beweisen hinlänglich die Verwandtschaft des Olivils zu dem Sauerstoff, welche auch die Ursache ist, dafs Gold- und Silbersalze von einer wässerigen Lösung des Olivils augenblicklich reducirt werden. Ich habe auch versucht, das Kupferoxyd durch das Olivil, wie nach den Versuchen von Trommer durch Traubenzucker zu reduciren, bin aber eben so wenig wie bei dem Versuche, durch dasselbe blauen Indigo in weifsen zu verwandeln, was der Traubenzucker ebenfalls bewirkt, zu einem Resultate gelangt.

Noch will ich beifügen, dafs mir die Analogie, welche in gewissen Beziehungen zwischen dem Olivil und dem Salicin besteht, den Glauben aufdrängte, man könne aus jener Substanz, durch irgend ein Oxydationsmittel, ein seiner Bildungsweise nach dem Salicylwasserstoff Piria's analoges Product erhalten. Zu diesem Zwecke habe ich das Olivil der Einwirkung von doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure, von Braunstein, von Braunstein und Schwefelsäure, aber ohne den geringsten Erfolg, ausgesetzt.

Wirkung der Wärme auf das Olivil. Pyrolivilsäure.

Erhitzt man das Olivil auf einem Platinbleche, so zersetzt es sich unter Ausstofsung von weifsen, an der Luft sich entzündenden und mit weifser, rufsender Flamme brennenden Dämpfen. Die bei der Zersetzung zuerst sich entwickelnden Dämpfe besitzen eine stark saure Reaction und einen dem Benzoin ähnlichen Geruch. Diese Beobachtung bestimmte mich, die unter diesen Umständen erzeugte Säure kennen zu lernen, um so mehr, da ich die von Pelletier in dem Olivenharze aufgefundene Benzoësäure nicht erhalten konnte, und somit vermuthete, dafs diese Säure wohl ein, bei einer zur Zersetzung des Olivils hinreichenden Temperatur, entstandenes Oxydationsproduct seyn könne. Wirklich wurde diese Muthmafsung durch die Verwandtschaft der Formel der Benzoësäure und der von mir be-

stimmten des Olivils wahrscheinlich, denn das Olivil = C_{28} H_{18} O_{10}, kann als wasserfreie Benzoësäure, zu welcher noch Wasser und Wasserstoff hinzukommt, betrachtet werden.

2 Aeq.	Benzoësäure	=	C_{28} H_{10} O_6
4 »	Wasser	=	H_4 O_4
4 »	Wasserstoff	=	H_4
			C_{28} H_{18} O_{10}.

Die Resultate des Versuches waren aber von meiner Annahme ganz verschieden. Das bis zur Zersetzung erhitzte Olivil giebt ein flüchtiges sauerstoffhaltiges Oel, welches nicht das Product der Oxydation, sondern blofs der Verdoppelung seiner Elemente ist, und die Einwirkung der Luft bei der Bildung dieser Säure verhindert sogar, dafs sich soviel davon erzeugt, als sich sonst gebildet haben würde.

Wird reines und trocknes Olivil in einer Retorte, welche ungefähr zu einem Drittheil damit angefüllt ist, über einer Spirituslampe erhitzt, so schmilzt es zuerst und zersetzt sich dann; die Masse bläht sich dabei zuerst durch entweichendes Wasser etwas auf, dann aber geht die Zersetzung vor sich, und es sammelt sich in der Vorlage ein Gemenge von Wasser und einem eigenthümlichen ölartigen Körper an. Mit der Destillation fährt man langsam fort, bis die in der Retorte enthaltene schwarze und klebrige Masse sich aufzublähen beginnt. Gut ist es, die Destillation dann zu unterbrechen, wenn der Rückstand in der Retorte dickflüssiger wird, man kann dann noch flüchtige Producte, aber nur bei höherer Temperatur und in verändertem Zustande erhalten; fährt man fort zu erhitzen, so enthält die Retorte zuletzt fast reine Kohle, welche nur noch etwas unzersetzte Substanz einschliefst. Die trockne Destillation des Olivils liefert sonach Wasser und eine ölartige Substanz, welche sich in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung immer gleich bleibt, eine ölartige Säure, welche ich »Pyrolivilsäure« nenne und deren

Eigenschaften ich, sowie mir die geringe Menge des Materials sie zu studiren erlaubte, anführen will.

Die Pyrolivilsäure ist eine ölartige, in reinem Zustande farblose, gewöhnlich etwas braungefärbte Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von sehr angenehmem, dem des Gewürznelkenöls gleichen Geruch und Geschmack. Es löst sich sehr wenig in Wasser und theilt diesem saure Reaction und die Eigenschaft, den Bleiessig zu fällen, mit; es ist leicht löslich in Aether und Alkohol; die alkoholische Lösung wird durch Wasser getrübt und läfst dann den gröfsten Theil des Oeles niederfallen. Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt die Säure in ölartigen Tropfen an den Wänden der Gefäfse zurück. Der Luft ausgesetzt, färbt sich die Säure bald braun, später rothbraun. Sie löst sich vollkommen in Kalilauge, und diese Lösung schwärzt sich bei Zutritt der Luft unter Ausscheidung von soviel Kohle, dafs sie davon undurchsichtig wird. Salpetersäure verwandelt das Oel in kurzer Zeit, unter Bildung von Picrinsäure, in eine harzartige Materie. Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird davon augenblicklich unter Ausscheidung metallischen Silbers getrübt. Mit Bleiessig giebt die alkoholische Lösung dieser Säure einen weifsen flockigen Niederschlag, eine Verbindung derselben mit Bleioxyd, mittelst welcher ich ihr Aequivalent bestimmt habe.

Die Pyrolivilsäure kann nicht über Chlorcalcium getrocknet werden, denn letzteres löst sich darin, und es ist dann unmöglich, die Säure rein davon abzuscheiden. Der Siedepunkt dieser Säure ist sehr hoch, und obgleich ich ihn nicht durch einen Versuch bestimmen konnte, so glaube ich ihn doch höher als + 200° schätzen zu können.

Dieser Umstand liefs mich eine Methode finden, es unverbunden, wasserfrei und hinlänglich rein zu erhalten, um es zur Bestimmung seiner elementaren Zusammensetzung einer Verbrennung unterwerfen zu können. Diese Methode besteht

darin, dafs man die Säure in Aether löst und diese Lösung in einem Strome trockner Kohlensäure bei allmälig erhöhter Temperatur destillirt. Auf diese Art konnte ich leicht den Gang der Destillation verfolgen, wodurch aller Aether und alles Wasser, ehe die Säure überzugehen anfängt, entfernt werden. Um von der Reinheit des zur Analyse zu verwendenden Productes mehr versichert zu seyn, habe ich zur Verbrennung das zweite, für sich aufgefangene Dritttheil des Destillats verwendet. Die Resultate zweier Verbrennungen mit Kupferoxyd, bei deren Beendigung noch ein Strom trocknen Sauerstoffgases über letzteres geleitet wurde, sind folgende:

I. 0,2895 der Substanz gaben 0,7448 Kohlensäure und 0,1905 Wasser.

II. 0,2307 gaben 0,5907 Kohlensäure und 0,1520 Wasser.

Hiernach hat die Pyrolivilsäure folgende Zusammensetzung:

	I.		II.
Kohlenstoff	70,16	—	69,82
Wasserstoff	7,31	—	7,32
Sauerstoff	22,53	—	22,86.

Bei Betrachtung der Aehnlichkeit der physikalischen Eigenschaften der Pyrolivilsäure mit denen des Nelkenöls und der bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen, fällt sogleich die zwischen ihr und der *Nelkensäure* bestehende Analogie auf, man ist versucht, beide für ein und denselben Körper zu halten.

Dumas hat durch die Analyse folgende Zusammensetzung der Nelkensäure gefunden *):

	I.		II.
Kohlenstoff	69,97	—	70,00
Wasserstoff	7,23	—	7,10
Sauerstoff	22,80	—	22,90
	100,00	—	100,00.

*) Annal. der Pharm. Bd. XXVII. 1838.

Nichts desto weniger wage ich nicht, weiter über diesen Punkt zu entscheiden, denn es scheint zwischen diesen beiden Säuren doch eine wesentliche Verschiedenheit zu bestehen, da die Nelkensäure mit Kali ein krystallisirbares Salz bildet, was ich bei der Pyrolivilsäure nicht bemerkt habe, und dann zersetzt sich auch die Pyrolivilsäure bei Gegenwart von Aetzkali an der Luft, unter Abscheidung von Kohle. Noch, möchte ich hinzufügen, ist die wahre Zusammensetzung der Nelkensäure nicht allem Zweifel enthoben, denn die Analysen von Böckmann und Ettling gaben Zahlen, sehr verschieden von den aus den Analysen von Dumas resultirenden. Die angeführten Chemiker fanden für diese Säure folgende Zahlen :

	Böckmann *)		Ettling **)
Kohlenstoff	72,696	—	72,633
Wasserstoff	7,344	—	7,437
Sauerstoff	19,870	—	19,920
	100,00	—	100,00.

Läfst man eine Lösung von Pyrolivilsäure in Aetzkali an der Luft stehen und zersetzt dann das Salz durch eine Säure, so findet man die Pyrolivilsäure verändert, denn sie hinterläfst nach der Destillation eine grofse Menge Kohle und giebt bei der Elementaranalyse weniger Kohlenstoff und mehr Wasserstoff als die reine Pyrolivilsäure. Zwei Verbrennungen einer Säure, welche nur wenige Stunden mit Kali verbunden der Luft ausgesetzt war, gaben folgende Resultate :

I. 0,2043 der Substanz gaben 0,5170 Kohlensäure und 0,1450 Wasser.

II. 0,2150 gaben 0,5427 Kohlensäure und 0,1435 Wasser, wonach die Zusammensetzung in 100 giebt :

---

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXVII. 1838.

**) Ebendaselbst Bd. IX. 1834.

	I.		II.
Kohlenstoff	69,00	—	68,84
Wasserstoff	7,88	—	7,41
Sauerstoff	23,12	—	23,75.

Betrachtet man die Resultate der zwei früheren Verbrennungen als den wahren Ausdruck der Pyrolivilsäure, so nehme ich als Formel dieses Körpers jene an, welche Dumas für die Nelkensäure aufgestellt hat, nämlich die Formel : C_{20} H_{13} O_5. Berechnet man diese Formel auf 100 Theile, so erhält man den durch den Versuch gefundenen sehr nahe stehende Zahlen :

	Gefunden		Aequivalente		Berechnet
Kohlenstoff	69,87	—	20	—	69,36
Wasserstoff	7,32	—	13	—	7,51
Sauerstoff	22,81	—	5	—	23,13
	100,00				100,00.

Die Pyrolivilsäure verbindet sich mit Bleioxyd. Bringt man eine alkoholische Lösung der Säure mit einer mit Alkohol versetzten Lösung von dreifach basisch essigsaurem Bleioxyde zusammen, so entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, welcher sich fast wie Chlorsilber am Boden des Gefäfses sammelt. Der Niederschlag ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, in heifsem mehr als in kaltem, und wird aus einer solchen Lösung durch Abdampfung oder Zusatz von Wasser abgeschieden; bei + 100° wird es weich, schmilzt und wird dann durchsichtig und zerbrechlich wie ein Harz. Diese Verbindung scheint übrigens sehr veränderlich, vielleicht mehr oder weniger basisch zu seyn. Dennoch habe ich das in Alkohol gelöste und durch Abdampfung der Lösung theilweise wiedergewonnene Salz einer Analyse unterworfen; und die Resultate derselben bestätigen jene der Elementaranalyse der Pyrolivilsäure.

0,5215 des Salzes gaben 0,406 Schwefelblei oder 57,30 pC. Bleioxyd.

Nimmt man an, die Säure $C_{20}\ H_{13}\ O_5$ scheide, bei ihrer Verbindung mit Bleioxyd, 1 Aeq. Wasser ab, so ist die Formel des analysirten Salzes :

$$C_{20}\ H_{12}\ O_4 + 2\ PbO.$$

Dieses wasserleere, zweifach basische Salz soll aber nach der Formel 57,63 pC. Bleioxyd enthalten.

Die Verbrennung des Salzes bestätigt auch die angeführten Resultate.

0,7348 des Salzes gaben 0,8242 Kohlensäure und 0,1915 Wasser.

Nimmt man den Gehalt des Salzes an Bleioxyd zu 57,63 pC. an, so erhält man für die Zusammensetzung des Salzes in 100 Theilen folgende, mit den berechneten ziemlich übereinstimmende Zahlen :

	Gefunden		Aequivalente		Berechnet
Kohlenstoff	30,59	—	20	—	30,99
Wasserstoff	2,89	—	12	—	3,09
Sauerstoff	8,89	—	4	—	8,29
Bleioxyd	57,63	—	2	—	57,63
	100,00				100,00.

Die Zusammensetzung des aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällten Salzes zeigte einige Verschiedenheit.

0,459 des Salzes gaben 0,331 Schwefelblei oder 53,04 pC. Bleioxyd.

0,537 gaben 0,389 Schwefelblei oder 53,28 pC. Oxyd.

Das Aequivalent der isolirten Pyrolivilsäure, deren Formel :

$$C_{20}\ H_{13}\ O_5 \text{ oder } C_{20}\ H_{12}\ O_4 + HO$$

ist, wäre demnach 2162,5 und das der wasserleeren Säure 2050.

Hiermit schliefse ich meinen Bericht über diese Säure. Aus Mangel an Olivil war ich gezwungen, meine Untersuchungen seiner Zersetzungsproducte einzustellen, ich werde indessen bei

einer vergleichenden Untersuchung der Nelken- und Pyrolivilsäure darauf zurückkommen. Sicher ist es auffallend, in durch die zerstörende Wirkung der Hitze hervorgebrachten Körpern einem Producte zu begegnen, dessen Zusammensetzung mit der eines andern, durch die Organe einer Pflanze gebildeten Körpers identisch, oder wenigstens isomer ist.

Betrachtet man die Zusammensetzung der Pyrolivilsäure und die des Olivils, woraus jene entsteht, so findet man ebenfalls einen auffallend einfachen Zusammenhang der Formeln. Die Formel der Pyrolivilsäure ist in der That die des wasserfreien Olivils weniger 8 Aeq. Kohlenstoff und 5 Aeq. Wasser:

1 Aeq.	Olivil	$C_{28}\ H_{18}\ O_{10}$
8 »	Kohlenstoff	C_8
5 »	Wasser	$H_5\ O_5$
		$C_{20}\ H_{13}\ O_5$.

Bei der Destillation des Olivils erhält man auch wirklich Pyrolivilsäure und Wasser einerseits, und andererseits Kohle als Rückstand. Es ist, wie man weifs, in der Praxis unmöglich, mit denen durch die obige Gleichung ausgedrückten identische Resultate zu erhalten, daher ist auch der kohlige Rückstand in der Retorte immer zum Theil und in gröfserer Quantität als die Theorie angiebt in Alkohol löslich.

Nach der Auseinandersetzung meiner Untersuchung kann ich mir nicht verhehlen, bei der Beschreibung des Olivils, seiner Verbindungen und Zersetzungsproducte viele Lücken gelassen zu haben, habe jedoch den Vorsatz, sobald als möglich auf diesen Gegenstand zurückzukommen und jene auszufüllen.

Ueber ein neues und vortheilhaftes Verfahren reine Phosphorsäure aus Knochenasche darzustellen;

von *W. Gregory*, Med. Dr.,
Prof. der Chemie an der Universität zu Edinburg.

(Aus einem Briefe an J. L.)

In Ihrer Ausgabe von Geiger's Handbuch, sowie in der neuen Auflage von Gmelin's Handbuch, findet sich ein Verfahren von Ihnen gegeben, reine Phosphorsäure aus Knochenerde darzustellen. Dieses Verfahren besteht darin, den Kalk aus dem sauren phosphorsauren Salz durch einen Ueberschufs von Schwefelsäure zu entfernen und die Phosphorsäure von der phosphorsauren Bittererde durch Weingeist zu befreien. Ein grofser Theil des Bittererdesalzes bleibt von dem Weingeist ungelöst, und der aufgelöste Theil soll sich, nach Ihnen, mit der Zeit vollkommen absetzen, wo dann eine reine alkoholische Auflösung von Phosphorsäure, frei von Kalk und Bittererde, erhalten wird.

Ich habe gefunden, dafs sich der Kalk durch Schwefelsäure vollkommen abscheiden läfst, allein die Bittererde kann durch Alkohol nicht abgeschieden werden. Es löst sich viel phosphorsaure Bittererde in dem Alkohol auf, und ich habe eine solche stark bittererdehaltige Lösung vierzehn Tage aufbewahrt, ohne dafs sich eine Spur von irgend einem Salz abgesetzt hätte. Den Versuch machte ich, wie es in Gmelin's Handbuch vorgeschrieben wird, mit der syrupdicken Auflösung des Glases, welches erhalten wird, wenn man die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen fortschafft und den Rückstand im Platintiegel gelinde glüht.

Da ich nun Ihr Verfahren aufgeben mufste, so untersuchte ich das besprochene Glas genauer. Es löst sich in

kochendem Wasser *vollkommen* klar auf, und die Auflösung enthält sehr viel Bittererde, aber keinen Kalk. Wird sie abgedampft und in einer Platinschale eingekocht, bis sie syrupartig, ja beim Erkalten ganz dick wird und bis sie Dämpfe abgiebt, die etwas Phosphorsäure neben dem entweichenden Wasserdampf enthalten, was bei einer Temperatur von ungefähr 315° C. geschieht, so trübt sie sich plötzlich durch die Abscheidung eines weifsen Pulvers. Beim Abkühlen krystallisirt jetzt die (Pyro-?) Phosphorsäure unregelmäfsig nach der Art des Krümelzuckers. Diese krystallinische (Pyro-?) Phosphorsäure löst sich leicht in kaltem Wasser auf, das weifse Pulver bleibt aber gänzlich unaufgelöst, obwohl *vor dem Abdampfen* alles klar aufgelöst gewesen war. Es schien sich also die Bittererde bei 315° in ein unlösliches Salz zu verwandeln, und es lag sehr nahe, zu versuchen, ob sich alle Bittererde auf diese Art abscheiden liefse. Die Flüssigkeit, vom Pulver abfiltrirt, enthielt noch den gröfsten Theil, ungefähr die $^{9}/_{10}$ der Bittererde; ich dampfte sie daher nochmals ab und erhitzte in der Platinschale bei 315° $^{1}/_{4}$ Stunde lang. Die anfangs klare Flüssigkeit wurde indessen trübe; ich liefs sie erkalten und löste mit kaltem Wasser die Phosphorsäure auf, wobei eine grofse Menge des weifsen Pulvers zurückblieb. *Die filtrirte Säure war absolut frei von Bittererde.* Ich wusch dann das Salz auf dem Filter mit kaltem Wasser gut aus und fand, dafs es so gut wie absolut unlöslich war; denn die letzten, ganz geschmacklosen Waschwasser *bis auf* $^{1}/_{20}$ *eingedampft* und mit Ammoniak übersättigt, gaben nur eine sehr geringe Spur von phosphorsaurer Bittererde zu erkennen. Die saure Auflösung, eingedampft und in Platin geglüht, hinterliefs, ohne sich zu trüben, ein ganz klares, farbloses, weiches Glas, was sich in heifsem Wasser leicht löste und sich als vollkommen reine Phosphorsäure zeigte. — Nach obigem sehr leicht auszuführendem Verfahren bekommt man also aus Knochenerde ganz leicht die reinste Phosphorsäure. Man braucht nur die kalkfreie Auflösung

einzudampfen und gelinde zu glühen, das erhaltene Glas durch Kochen mit Wasser aufzulösen, diese Auflösung nochmals abzudampfen und bei ungefähr 315° C. oder einer Temperatur, wobei sich die Säure mit dem Wasserdampf zu verflüchtigen anfängt, ¼ bis ½ Stunde lang zu erhitzen, die erkaltete Masse mit kaltem Wasser zu digeriren und das aufgelöste von dem unlöslichen Salz abzufiltriren. Das Filtrat ist eine Auflösung von reiner Phosphorsäure. Dieses Verfahren hat den Vorzug, dafs es bei dem ersten Glühen ein ganz farbloses Glas liefert, weil eine vorhandene Spur organischer Materie von der Schwefelsäure oxydirt wird, und so die vor dem Glühen vorhandene bräunliche Farbe ganz verschwindet. Auch bleibt das Platin blank und unangegriffen, während bei dem Glühen des phosphorsauren Ammoniaks, selbst des reinen farblosen Salzes, das Glas mehr oder weniger schwarze Flocken enthält, und das Platin immer stark angegriffen wird. Uebrigens ist das Erhitzen des Ammoniaksalzes eine sehr lästige Operation, da die geschmolzene Masse sehr zähe ist und leicht übersteigt; auch ist eine sehr starke und anhaltende Hitze nöthig, um alles Ammoniak auszutreiben, und wahrscheinlich wird bei einer so hohen Temperatur ein Theil der Säure auf Kosten des Ammoniaks reducirt und so das Platin angegriffen.

Das Glas der reinen Phosphorsäure, durch obiges Verfahren dargestellt, ist immer ganz farblos und wasserklar, und man bekommt die ganze Menge der in den Knochen erhaltenen Säure, mit Ausnahme des Theils, welcher mit der Bittererde das unlösliche Salz bildet *). Ich habe schon eine grofse Menge Phosphorsäure nach diesem Verfahren bereitet und habe dasselbe ganz praktisch gefunden. Es ist gewifs wohlfeiler und leichter

*) Die Menge der phosphorsauren Bittererde in den Knochen ist sehr beträchtlich, und ist in den vorhandenen Analysen vielleicht zu niedrig (1 bis 2 pC.) angegeben.

wie jede andere mir bekannte Methode. Selbst wenn sich die Bittererde durch Alkohol abscheiden liefse, würde diese Methode (hier wenigstens, wo der Alkohol so theuer ist) zu kostspielig seyn. Man würde die Säure wohlfeiler aus Phosphor durch Verbrennen desselben in Sauerstoff darstellen können.

Aus der Auflösung dieser Säure habe ich die obenerwähnte Krystallisation nach Art des Zuckers in dem Honig nicht wieder erhalten können; ich bin geneigt zu glauben, dafs nur die bittererdehaltige Säure diese Erscheinung darbietet. Peligot hat diese Krystallisation beschrieben (siehe Gmelin 4te Aufl. II. 576), aber ich weifs nicht, wie seine Säure bereitet wurde, da ich nur obige Citation gesehen habe.

Ueber ein neues (anomales) Salz aus Phosphorsäure und Bittererde;

von *Demselben.*

Die Darstellung dieses Salzes ist schon oben angegeben worden; es ist das Salz, welches sich ausscheidet, wenn man die bittererdehaltige Phosphorsäure eindampft und bei 315° einige Zeit erhitzt. Bei dieser Temperatur (ungefähr) fängt die Phosphorsäure an, sich mit dem Wasserdampf, in offenen Gefäfsen, zu verflüchtigen. Das gebildete Salz ist, wie oben bemerkt, in kaltem Wasser, sowie in kalter Phosphorsäure, ganz unlöslich; gut ausgewaschen und getrocknet stellt es ein schneeweifses, zartes Pulver von schwachem Seidenglanz dar. Dieses Salz, bei 100° getrocknet, ist ganz wasserfrei und läfst sich glühen, ohne die geringste Spur Feuchtigkeit abzugeben. In Chlorwasserstoffsäure, sowie in Königswasser, ist es fast ganz unlöslich, selbst in der Hitze; in kalter Phosphorsäure, selbst nach 24 Stunden, löst es sich gar nicht auf. In kohlensaurem Ammoniak ist es

eben so unauflöslich, während pyrophosphorsaure Bittererde sich darin löst, nach Wach, und selbst geglüht und geschmolzen, in Säuren leicht löslich ist. Dieser hohe Grad von Unlöslichkeit zeichnet das neue Salz vor allen Bittererdesalzen aus. Nur der geglühte Rückstand des halb gewöhnlich phosphorsauren Salzes (nach Graham, siehe Gmelin II. 229) ist in Säuren unlöslich *). — Ich habe das neue Salz dadurch analysirt, dafs ich es mit 3 Theilen kohlensauren Kalinatrons (aus Seignettesalz) schmolz, die geschmolzene Masse in Chlorwasserstoffsäure löste, und, unter Zufügung von etwas phosphorsauren Natrons, die Lösung mit Ammoniak übersättigte und den Niederschlag wie gewöhnlich behandelte und glühte. Der Rückstand, pyrophosphorsaure Bittererde (zweibasisch), betrug in je zwei Versuchen:

1) Aus 1,18 des neuen Salzes 0.54 Rückst. = 16,78 pC. MgO
2) „ 1,17 „ „ „ 0,54 „ = 16,92 „ „
3) „ 0,67 „ „ „ 0,30 „ = 15,94 „ „

Die Formel 3 PO_5 + 2 MgO verlangt 16,17 pC. MgO.

Das neue Salz ist also anderthalb phosphorsaure Bittererde. Aber aus dieser empirischen Formel läfst sich keine befriedigende rationelle berechnen. Ist die Säure in diesem Salz die dreibasische, die zweibasische, oder die einbasische? Man kann diese Frage durch den Versuch nicht direct beantworten, weil

*) Die Formel des halb gewöhnlich phosphorsauren Salzes, nach Graham, ist $P_2 O_5 \left\{ \begin{matrix} HO \\ 2MgO \end{matrix} \right\} + 6\,HO + 8\,HO$. Als Rückstand sollte dieses Salz nach dem Glühen pyrophosphorsaure Bittererde, $P_2 O_5$, 2 MgO, liefern. Die ersten 8 Atome Wasser gehen bei 100° fort, die 6 Atome bei 176°, das basische Atom bei einer höheren Temperatur und der Rückstand ist in Säuren unlöslich (Graham). Ist dieser Rückstand identisch mit dem, welcher nach dem Glühen des phosphorsauren Bittererdeammoniaks zurückbleibt? Ist nicht letztere in Säuren auflöslich? Die dreibasische phosphorsaure Bittererde, $P_2 O_5$, 3 MgO, löst sich selbst nach dem Schmelzen leicht in Säuren auf.

das Salz so unlöslich ist, dafs man die Säure nicht prüfen kann. Nach dem Schmelzen mit Alkali ist sie natürlich in dreibasische Säure verwandelt. Nach der Temperatur zu schliefsen, worin das Salz gebildet wird, mufs es die einbasische Säure enthalten, da sich die zweibasische schon bei 215° bildet, und da die saure Masse, über diese letzte Temperatur hinaus erhitzt, fortwährend Wasser abgiebt, was zuletzt von Säure begleitet ist. Gesetzt aber, dieses Salz enthalte einbasische Phosphorsäure, wie hat man das Salz zu betrachten, da es kein Wasser enthält. 2 ($P_2 O_5$, MgO) + $P_2 O_5$, oder ($P_2 O_5$, 2 MgO) + 2 $P_2 O_5$, wären Formeln von geringer Bedeutung, und die Annahme von einem anderthalbsauren Salze pafst nicht auf die herrschende Ansicht über die phosphorsauren Salze. Nach dieser Ansicht sollte ein Salz, welches die hier gefundenen Verhältnisse von Säure und fixer Basis enthält, noch 2 Aeq. Wasser enthalten. Man kann es kaum wagen, die 2 Aeq. Phosphorsäure als diese 2 Aeq. basischen Wassers vertretend zu betrachten, und so das Salz für ein dreibasisches zu erklären. Wäre diefs zulässig, so würden wir dennoch nicht begreifen können, wie sich ein dreibasisches Salz bei 312° und in einer sauren Flüssigkeit bilden könnte. Es scheint mir wahrscheinlich zu seyn, dafs die Existenz von diesem Salze für die Theorie von Wichtigkeit seyn dürfte. Jedenfalls ist seine Bildung, sowie seine Zusammensetzung ganz interessant und seine Eigenschaften merkwürdig. Vielleicht wird man aus diesen Eigenschaften, z. B. der Bildung des Salzes bei einer gewissen Temperatur und seiner Unlöslichkeit in Wasser und Säuren, für die Analyse eine nützliche Anwendung ziehen können.

Dieses Beispiel mag zeigen, dafs die Salze der verschiedenen Phosphorsäuren noch wenig bekannt sind, und dafs ein genaues Studium derselben manche schöne Resultate liefern würde. Es ist schon sehr merkwürdig, dafs bei dem ersten Abdampfen, nach Entfernung des Kalks, wobei die Auflösung

einen Ueberschufs von Schwefelsäure enthält, die Flüssigkeit bis zur Glühhitze immer klar bleibt, und selbst das schwefelsäurefreie (bittererdehaltige) Glas sich durch Kochen mit Wasser ohne Trübung auflöst, während diese letzte Auflösung stark eingedampft, sich bei 315° stark trübt und dabei eine absolute Ausscheidung der Bittererde bewirkt.

Reagens auf Chinasäure;

von Dr. *J. Stenhouse.*

(Vorgelesen in der »Chemical Society« zu London am 8. November 1844.)

Obgleich die Chinasäure keine einzige characteristische Reaction zeigt, durch welche sie erkannt werden kann, so läfst sich ihre Anwesenheit doch durch die Verwandlung in Chinon, ein merkwürdiges Zersetzungsproduct derselben, entdecken.

Da man guten Grund hat, an das Vorhandenseyn der Chinasäure in allen, Chinin und Cinchonin enthaltenden Rinden zu glauben, so mag die Beschreibung einer leichten Methode, die Chinasäure zu entdecken, von einiger Wichtigkeit zu seyn, da hierdurch die Unterscheidung der ächten Chinarinde von der falschen sehr erleichtert wird.

Um eine Rinde auf Chinasäure zu untersuchen, hat man nur nöthig eine Probe derselben, etwa ein halbes Loth, mit einer kleinen Menge Kalk zu kochen. Die Flüssigkeit giefst man, ohne zu filtriren, ab und concentrirt sie durch Abdampfen. Hierauf bringt man diese Lösung mit der Hälfte ihres Gewichtes Schwefelsäure und Braunstein in eine Retorte und destillirt. War die geringste Menge Chinasäure in der Rinde vorhanden, so hat die erste Portion des Destillates die gelbe Farbe und den ganz eigenthümlichen Geruch des Chinons.

Bringt man zu einer Probe der übergegangenen Flüssigkeit einige Tropfen Ammoniak, so wird sie augenblicklich dunkel-, nach einigen Minuten schwarzbraun; setzt man einer andern Probe des Destillats etwas Chlorwasser zu, so verwandelt sich die gelbe Farbe in eine hellgrüne. Es ist nicht nöthig, lange zu destilliren, da das Chinon sehr flüchtig ist und anfangs schon fast ganz übergeht. Ich habe diesen Versuch mit ächten Rinden von China rubra, China loxa und China regia angestellt und die Chinasäure sehr leicht entdeckt, wenn auch weniger als ein halbes Loth von einer jeden Rinde angewendet wurde. Ich habe auch mit etwa zwei Unzen falscher China nova surinamensis Versuche angestellt, war aber nicht im Stande, die geringste Spur Chinasäure zu entdecken. Auf die Autorität von Berzelius war in wissenschaftlichen Werken schon lange festgestellt, dafs der Splint der Pinus sylvestris ein halbes Procent chinasauren Kalk enthalte und die Chinasäure mit Gallussäure in den Rinden verschiedener anderer Bäume vorkomme.*) Von der innern Rinde und dem Splint der Pinus sylvestris behandelte ich $1\frac{1}{2}$ Pfund auf die beschriebene Weise, vermochte aber nicht, eine Spur Chinasäure zu entdecken; brachte ich aber zur Masse etwas weniger als zwei Grane chinasauren Kalk, so wurde die Gegenwart von Chinon im Destillate augenblicklich bemerkbar.

Ehe ich schliefse, will ich noch bemerken, dafs die Gegenwart des Chinins und Cinchonins in Rinden leicht entdeckt werden kann, wenn man sie in verdünnter Schwefelsäure digerirt und den Auszug mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali oder Natron fällt. Wird der dunkelgefärbte, sehr unreine Niederschlag gesammelt und mit einem grofsen Ueberschusse von Kali oder Natron destillirt, so geht, wenn eines jener Alkaloide vorhanden war, Chinoilin in öligen Tropfen über. Chinoi-

---

*) Berzelius hat selbst, wie sich diefs aus der Notiz von Wöhler (Bd. LII, S. 142 d. Ann.) ergiebt, schon vor mehreren Jahren die Berichtigung dieser Angabe veranlafst. Die Red.

lin ist aber durch seinen Geruch und Geschmack, sowie seine stark basischen Eigenschaften, leicht zu erkennen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren, und scheidet sich auf Zusatz eines Alkalis zur Lösung in öligen Tropfen wieder ab. Vollkommen wahr ist es, dafs die Entstehung von Chinoilin nicht entscheidet, ob blofs Chinin oder Cinchonin in der Rinde ist, sondern andere Alkaloide, z. B. Strychnin, liefern es bei der Destillation mit Kali ebenfalls. Die Entstehung von Chinoilin zeigt auf jeden Fall eines der angeführten Alkaloide an, worauf dann die Rinde auf die gewöhnliche Weise vollkommen bestimmt werden kann.

Ueber einige Substanzen, welche das Silberoxyd reduciren und als Metallspiegel niederschlagen;

von *Demselben.*

Es ist längst bekannt, dafs Aldehyd, mit salpetersaurem Silberoxydammoniak erhitzt, das Oxyd reducirt, wobei sich das Metall als glänzender Ueberzug an die Wände des Gefäfses anlegt. Drei andere Substanzen, nämlich Zucker-, Salicylige- und Pyromeconsäure zeigen, wie bekannt, dasselbe Verhalten, die dadurch erhaltenen Spiegel sind jedoch dunkler gefärbt und defshalb nicht so schön als jene durch Aldehyd gebildeten.

So weit reichten unsere Kenntnisse vor der vor etwa sechs Monaten erfolgten Angabe von Draxton's Methode, Spiegel in der Kälte, mit Hülfe von salpetersaurem Silberoxydammoniak und einer alkoholischen Lösung von Zimmt- und Gewürznelkenöl, zu versilbern. Ich finde nun, dafs die Zahl der Substanzen, welche, vorzüglich beim Erhitzen, mehr oder weniger glänzende

Silberspiegel geben, weit gröfser ist, als bisher angenommen wurde. So giebt Traubenzucker schon in der Kälte einen ausgezeichnet schönen Spiegel. In der Kälte bildet sich aber dieser Spiegel nur sehr langsam, etwa in 6 oder 12 Stunden, erhitzt man aber gelinde, so entsteht er schon nach zwei oder drei Minuten. Der Spiegel ist übrigens dunkler (trüber) als der durch Aldehyd oder nach Draxtons Verfahren erhaltene. Rohrzucker giebt erhitzt, jedoch nicht in der Kälte, ebenfalls einen Spiegel. Arabisches Gummi und Stärke liefern nur nach langem Kochen einen stark gefärbten Spiegel; ähnlich verhält sich Phloridzin und Salicin. Terpentin- und Lorbeeröl bilden ebenfalls, jedoch mit viel gröfserer Schwierigkeit und nur bei starker Concentration ihrer Lösungen, an den Gefäfswänden einen metallischen Ueberzug. Guajacharz wirkt ähnlich.

Jamaika-Pfefferöl besteht, wie bekannt, aus zwei verschiedenen Oelen, wovon eines, schwerer als Wasser, eine Säure ist und mit Basen krystallinische Verbindungen bildet. Dieses saure Oel giebt in zwei Minuten einen eben so schönen Silberspiegel, wie Zimmt- und Gewürznelkenöl. Der neutrale Theil des Pfefferöls, welcher leichter als Wasser ist, reducirt das salpetersaure Silberoxyd auch nach langem Kochen nicht. Es wollte mir übrigens nicht gelingen, mit Zimmt-, Benzoë-, Mecon-, Komen-, Gerb-, Gallus- und Pyrogallussäure, eben so mit Benzoë-, Elemi- und Olibanumharz einen Metallspiegel zu erhalten. Dasselbe war bei Rosenholzöl und Glycerin der Fall.

So sinnreich die Methode Draxton's ist, hat sie doch einen grofsen Fehler, welcher, wie ich fürchte, nicht leicht zu verbessern seyn wird. In einigen Wochen wird nämlich die nach der neuen Methode dargestellte Spiegelfläche mit kleinen bräunlichrothen Flecken bedeckt, welche das Aussehen sehr beeinträchtigen. Die Ursache davon scheint die zu seyn, dafs das metallische Silber bei seiner Ablagerung auf die Glasfläche kleine Theilchen einer harzartigen, sehr wahrschein-

lich durch Oxydation des Oeles entstandenen Materie mechanisch mit niederreifst. Diese harzartige, zwischen dem Silber und der Glasfläche befindliche Materie, wirkt dann nach einiger Zeit auf die sie berührende Metallfläche und erzeugt so die erwähnten Flecken. Wird, um das Silber zu reduciren, ein Ueberschufs der ätherischen Oele angewendet, so ist der entstehende Spiegel viel dunkler (trüber) und wird früher als gewöhnlich fleckig. Ohne Zweifel hält der vorhandene Alkohol viel von der harzartigen Materie in Lösung, doch etwas von letzterer setzt sich immer auf die Silberfläche ab und wirkt dann auf oben angegebene Weise. Begreiflicherweise ist daher Draxton's Methode, nach diesem und andern Berichten, wenige Fälle ausgenommen, nicht geeignet, eine allgemeine Anwendung zu finden und die alte, jetzt gebräuchliche Quecksilberbelegung zu verdrängen.

Ueber ein bei der schottischen Whiskyfabrikation aus gemalzter Gerste entstehendes Oel;

von *C. J. O. Glassford.*

Folgende Bemerkungen sollen nur die Existenz eines neuen eigenthümlichen Fettäthers und einer Säure, welche in dem, aus gemalzter Gerste fabricirten Whiskyöle vorkommen, darthun, ohne eine genaue Beschreibung und Analyse aller Bestandtheile dieses öligen Productes anzuführen, da ich die Absicht habe, diefs später gelegentlich zu thun. So weit die Untersuchung bis jetzt gediehen, ist sie unter der gütigen Aufsicht des Hrn. Prof. Liebig im Laboratorium zu Giefsen ausgeführt, und würde nicht so unvollständig ausgegeben worden seyn, wenn mir hinreichend

Material zu Gebot gestanden hätte, denn meine Entfernung von Schottland erschwerte sehr die Erlangung desselben.

Dieses Oel entsteht bei der Destillation von Weingeist oder Whisky aus gegohrener Würze oder dem Auszug des gemalzten Getreides. Gerste oder Weizen wird einige Zeit in Wasser eingeweicht, bis sie aufgequollen und weich ist, das Wasser alsdann abgelassen und das Getreide auf einen glatten Stein- oder Lehmboden nur wenige Zoll dick aufgestreut; die Keimung beginnt bald und die Temperatur der ganzen Masse erhöht sich; damit sie aber stellenweise nicht zu hoch steige, wird das ganze mit breiten Schaufeln öfters umgewendet. Ist die Keimung weit genug fortgeschritten, so bringt man das Getreide auf eine Malzdarre, worauf es allmälig von + 38° bis + 70° C. erhitzt wird. Hierdurch wird das Korn getrocknet und weitere Keimung gänzlich verhindert.

Diese Operation erfordert viele Sorgfalt, da von dieser eigenthümlichen Trockenmethode der Wohlgeruch oder das Aroma des Getränkes abhängt. In Schottland wird das Getraide durch den Rauch von Lohkuchen getrocknet und seiner Keimfähigkeit beraubt, und erhält dadurch, sowie der daraus bereitete Whisky einen eigenthümlichen rauchigen Geschmack. Einen ähnlichen Geruch besitzt auch das Oel und ist in einigen Bestandtheilen desselben schwach bemerklich. Ob diese eigenthümliche Trockenmethode des Malzes irgend Einflufs auf die öligen Producte hat oder nicht, und welcher Art dieser Einflufs seyn mag, kann nur durch eine vergleichende Untersuchung von Oelen, welche aus, nach beiden Arten getrocknetem Malze erhalten sind, entschieden werden. Die Malzlösung oder Würze wird abgekühlt und in weiten hölzernen Bütten durch Hefe auf gewöhnliche Weise in Gährung gebracht. Die gegohrene Masse wird in eine Kupferblase gebracht und durch Kohlenfeuer erhitzt; die Spiritus-, Wasser- und Oeldämpfe, welche übergehen, werden in der in kaltes Wasser tauchenden Schlangen- oder

Kühlröhre verdichtet; die entstehende Flüssigkeit läuft durch feinen Sand und wird dann je nach der Beschaffenheit des Productes durch Rinnen in verschiedene Fässer geleitet. Von dem Destillate werden nämlich verschiedene Portionen besonders aufgefangen. Der zuerst übergehende Theil ist eine Mischung von ganz rohem Spiritus und Oel, Vorlauf (Feints) genannt und wird in eigenen Fässern zu einer zweiten Destillation aufbewahrt; der zweite Theil ist reiner starker Whisky, welcher mit etwas Wasser verdünnt und dann in den Handel gebracht wird; der letzte Theil ist schwacher Spiritus oder Whisky, welcher »Low Wines« genannt und in eigenen Fässern aufbewahrt wird, um bei einer zweiten Destillation allen Whisky daraus zu gewinnen. Auf der Oberfläche des in den Fässern enthaltenen Vorlaufs (Feints) findet man das Oel, aber in verhältnifsmäfsig so geringer Quantität, dafs das Verhältnifs des Oeles zum angewandten Malze noch nicht bestimmt ist. Weit mehr Oel erhält man aus der Würze ungemalzten Getraides, und auch dieses Oel hat einen äufserst unangenehmen Geruch. Keine Spur Oel erhält man aus einer Würze, welche vor der Gährung mit einer sehr kleinen Quantität Hopfen gekocht wird. Hieraus erhellt, warum bei der Darstellung von Ale, Porter und andern Bieren, aus gemalztem Getreide, kein Oel erhalten wird; die Erklärung davon ist jedoch noch nicht gegeben. Die Beleuchtung dieser Punkte öffnet dem Chemiker ein weites Feld, da die so wichtige Bierfabrikation der Chemie noch so wenig zu verdanken hat. Das von dem Vorlaufe abgenommene Oel ist völlig durchsichtig, von dunkelgrüner Farbe, hat einen starken, nicht ganz unangenehmen Geruch, ist frisch durchsichtig, wird aber nach längerem Stehen, besonders mit Luft in Berührung, dick. Der vollkommen von dem Fuselöl des Getreide- oder Kartoffelbranntweins verschiedene Geruch dieses Oeles liefs mich vermuthen, es seyen verschiedene Oele und bestimmte mich, es einer Untersuchung zu unterwerfen. Hinlänglich durch Thatsachen un-

terstützt, kann ich versichern, dafs jeder der oben erwähnten Körper eine sehr verschiedene Reihe von Verbindungen darstellt. Ich behandelte das Oel auf dieselbe Weise, wie Mulder das Branntweinfusel- und Liebig und Pelouze das Weinöl, mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, und erhielt ein leicht zu sammelndes ätherisches Oel, welches durch Destillation gereinigt wird.

Die Analyse von drei auf verschiedene Weise bereiteten Portionen gab folgende Resultate :

	I.	II.	III.	IV.	Oenanthäther.
Kohlenstoff	75,990	76,455	75,724	75,960	72,39
Wasserstoff	12,037	12,337	12,135	12,190	11,82
Sauerstoff	11,973	11,108	12,141	11,850	15,79.

Die grofse hier bestehende Differenz benimmt auf einmal allen Glauben an eine Aehnlichkeit beider Aetherarten. Ich gebe indessen für obigen Aether keine Formel, bis ich ihn in hinreichender Quantität erhalten und seine Zersetzungsproducte und ihre Beziehung zu ihm studirt habe. Durch die Einwirkung von Kali wird der Aether völlig zersetzt, unter Bildung einer grofsen Quantität von Alkohol, und es werden nun zwei neue Seifen in der Kalilösung gefunden, wovon eine die Verbindung von Kali mit einer fetten krystallinischen, die andere die Kaliverbindung einer flüssigen ölartigen Säure ist; keine von beiden jedoch konnte ich in gröfserer Menge erhalten, als zu einer oder zwei Analysen nöthig war, weit entfernt dadurch, die bei solchen Untersuchungen nöthige Zuversicht zu den Resultaten zu haben. Die Thatsache, dafs der Aether in zwei fette Säuren zerlegt wird, zeigt, dafs er aus zwei verschiedenen besteht; welcher von diesen aber Oenanthäther ist, mufs noch untersucht werden. Eine Analyse der, durch Zersetzung des Aethers erhaltenen festen, fetten, mit Bleioxyd verbundenen Säure, gab folgende Resultate :

			Oenanthsäurehydrat		Wasserfreie Oenanthsäure
Kohlenstoff	74,72	—	69,22	—	74,71
Wasserstoff	12,69	—	11,39	—	11,33
Sauerstoff	12,59	—	19,39	—	13,96.

Auch die Analyse der ölartigen, aus demselben Körper erhaltenen Säure, gab höhere Zahlen, als die Oenanthsäure in beiden oben angeführten Zuständen hat. Man wird hierbei auch bemerkt haben, dafs die wasserfreie Oenanthsäure eine der fetten Säure nahe kommende Zusammensetzung hat, meine Säure wurde aber direct aus ihrem Bleisalze ohne Destillation bestimmt, was bei der wasserfreien Oenanthsäure nicht der Fall ist. Die Wasserstoffdifferenz ausgenommen; kann man beide Säuren für identisch halten.

Die mit kohlensaurem Kali verbundene Portion des rohen Oeles wurde vom Aether und durch Kochen vom Alkohol befreit und durch eine verdünnte Säure zersetzt, wobei sich eine ölartige Säure abschied. Diese hält hartnäckig eine kleine Quantität Kupferoxyd zurück, und mufs, um eine Zersetzung zu vermeiden, in einem Strome von trocknem Wasserstoff- oder Kohlensäuregas destillirt werden.

Bis jetzt habe ich dieser Säure wenig Aufmerksamkeit geschenkt und sie auch keiner Analyse unterworfen.

Wenn das ganze rohe ölartige Product, welches, wie schon bemerkt, viel Kupfer enthält, langsam destillirt wird, so erhält man das Oel und den Aether völlig rein von Kupfer, vor Beendigung der Destillation wird das Product fest und zwar so leicht, dafs es sich schon in der Retorte verdichtet; dieses Fett, welches eine Säure ist, erhält man durch Auflösen in heifsem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten in schönen schuppigen Krystallen ausscheidet, leicht rein. Diese fette Säure hat denselben Schmelzpunkt wie Margarin- und Palmitinsäure, die Analyse aber giebt eine andere Zusammensetzung an. Die Re-

sultate mehrerer Analysen derselben zeigen, dafs sie fast mit der aus dem Aether durch Kali erhaltenen identisch ist.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet Margarinsäure
Kohlenstoff	74,68	75,24			75,55
Wasserstoff	12,42	12,53	12,58	12,35	12,59
Sauerstoff	12,90	12,23			11,86
	100,00	100,00			100,00.

Die grofse Aehnlichkeit dieser Resultate mit jenen der Analyse der aus dem Aether erhaltenen fetten Säure, macht es sehr wahrscheinlich, dafs sie durch Zersetzung eines Theiles des Aethers während der Destillation entstanden ist.

Die Differenz der berechneten und der durch die Analyse gefundenen, immer zu hoch ausfallenden Wasserstoffmenge der Margarinsäure und die des von mir gefundenen Wasserstoffgehalts, welcher aus demselben Grunde zu grofs ist, lassen bezweifeln, ob sie irgend eine Analogie mit der Margarinsäure zeigt.

Ich schliefse hiermit, ohne weitere Bemerkungen hinzuzufügen, in der Hoffnung, nach baldiger Rückkehr nach Schottland und im Besitze einer gröfsern Menge Oeles Gelegenheit zu haben, eine ausgedehnte Untersuchung über diesen Gegenstand anzustellen.

Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Fische;

von *R. Blanchet.*

Vor 1830 war das Hafenwasser von Marseille ziemlich rein und man fischte darin mit gutem Erfolg den *Laprax Lupus* und andere Arten aus dem Geschlechte der Meeräschen (Mugil). Vor

einigen Jahren sah man das Wasser plötzlich von todten Fischen bedeckt und nahm zu gleicher Zeit auf dem Hafendamme einen Geruch nach Schwefelwasserstoff wahr. Jetzt findet man diese Fischarten nur in der äufsern Bucht am Hafeneingange, wo sich das Wasser des Hafens mit dem des Meeres mischt.

Ursprung des Schwefelwasserstoffs. Seit Jahren fabricirt man in der Umgegend der Stadt bedeutende Quantitäten von Seife; die dabei abfallenden, an schwefelsauren Verbindungen reichen Salzlösungen durchdrangen den Boden und gelangten endlich in den Hafen. Die Sulfate verwandeln sich aber bei Gegenwart von organischen Stoffen in Schwefelverbindungen, aus welchen Schwefelwasserstoff frei wird. Dieser löst sich in dem Wasser und geht von da in die Luft über. Diefs die wahrscheinliche Ursache des Vorkommens von Schwefelwasserstoff in dem Hafen von Marseille.

Alle von mir in der Provence beobachteten fossilen Fische liegen auf der Seite und sind nicht abgeplattet, so zu Aix die *Smerdis minuta* Ag., der *Sphenolepis squammosus* Ag., und besonders *Lebias cephalodes* Ag., wovon man oft vier auf der Fläche eines Quadratfufses findet, und endlich noch zu Bonieux der *Smerdis macrurus* Ag. Alle diese Fische kamen demzufolge in demselben Momente um, in welchem sie mit dem Körper, der sie vor Fäulnifs schützte und so ihre Versteinerung zuliefs, in Berührung kamen. Mehrere Hunderte solcher Fische sah ich, aber keiner war vertikal zusammengedrückt, wie wenn er lebend eingeschlossen worden wäre. Dasselbe war bei Exemplaren von Oeningen und Solenhofen der Fall. Was verursachte nun den Tod dieser Thiere?

Zu bemerken ist, dafs die Kalkschichten, in welchen die Fische von Aix vorkommen, unmittelbar auf einer 3 Fufs dicken Gypsbank liegen. Fische und Gyps sind in den andern Schichten dieser Formation sehr selten. Zu Bonieux sind die Kalkmergelschichten, welche die Fische einschliefsen, sehr reich an Schwe-

felwasserstoff. Dasselbe ist der Fall bei dem im Stinkkalk vorkommenden Fischen zu Oeningen und Solenhofen.

Die Frage, sind diese Fische durch Schwefelwasserstoff umgekommen? läfst sich nicht bejahend beantworten, doch ist diese Annahme sehr wahrscheinlich, und ich halte Untersuchungen über diesen Gegenstand für nöthig.

Die Weisheit des Schöpfers hat auf der Oberfläche der Erde eine Reihe von lebenden Geschöpfen verbreitet, und zwar so, dafs die organischen Ueberreste des einen Theils von dem andern benutzt, und die Elemente einer Generation zur Entstehung einer neuen verwendet werden. Die unorganischen Bestandtheile der Thiere, die Muscheln, Knochen, Zähne, widerstehen längere Zeit dieser Zerstörung, aber alle fleischigen Theile faulen und verschwinden in kurzer Zeit. Finden wir daher eine Anzahl versteinerter Geschöpfe so erhalten, dafs keine Fäulnifs ihrer fleischigen Theile angenommen werden kann, so müssen wir muthmafsen, dafs das allgemeine Gleichgewicht gestört worden sey und dafs die zerstörende Wirkung auf einen Theil dieser Geschöpfe sich auch auf jene erstreckt habe, welchen diese zur Nahrung dienen sollten. So findet man zu Aix Insekten, Raubfische und Weifsfische.

Die Analogie der Erscheinung zu Marseille, das Vorkommen von Schwefelwasserstoff in Felsen, die Lage der Fische, alles diefs läfst uns vermuthen, dafs die oben erwähnten fossilen Fische durch dieselbe Ursache, wie jene zu Marseille, umgekommen seyen.

In der Schweizer Molasse findet man sehr selten vollständige fossile Thiere, die organischen Ueberreste der tertiären Periode sind Zähne, Stücke von Kiefern, Knochen und Rückenschilde von Schildkröten; bis jetzt aber ist mir nicht bekannt, dafs man Thiere oder Theile von Thieren gefunden habe, welche mit ihrem Fleische eingeschlossen worden.

Hiernach mufs man annehmen, dafs die todten Körper andern Geschöpfen zur Beute wurden.

Nach dem bis jetzt von unserm tertiären Becken Bekannten scheint kein solch plötzliches Ereignifs, wie in der Provence, Stattgefunden zu haben.

Lausanne, den 14. Dezember 1844.

Ueber die Säure in dem Wermuth (Artemisia Absinthium);

von Dr. *E. Luck.*

Bekanntlich gab Braconnot an dafs in dem Wermuth eine eigenthümliche Säure enthalten sey, welche unkrystallisirbar und zerfliefslich wäre, die Lösungen von salpetersaurem Blei-, Silberoxyd und Quecksilberoxydul nicht fälle, mit essigsaurem Blei, Kalkwasser und Barytwasser aber weifse Niederschläge bilde, und sich mit Ammoniak zu einem in vielseitigen Prismen krystallisirenden Salze, was in Alkohol unlöslich sey, verbände.

Nähere Angaben über die Zusammensetzung dieser Säure, so wie Bestätigungen dieser Angaben fehlten, und es war wünschenswerth, entweder obige Data bestätigt zu sehen, und in diesem Falle die Säure näher kennen zu lernen, im andern Falle aber zu untersuchen, von welchem pflanzensaurem Kalisalze der grofse Gehalt an kohlensaurem Kali in der Wermuthasche stamme.

Zu diesem Zwecke unternahm ich diese Arbeit, deren Hauptresultate ich als Notiz hier niederschreibe, und wobei ich zuerst die Reindarstellung der Braconnot'schen Säure in's Auge fafste.

Trocknes Wermuthkraut wurde in der Real'schen Presse

mit lauwarmem Wasser ausgezogen, dem Auszug so lange Bleizuckerlösung zugesetzt, als noch ein gelblichbrauner Niederschlag entstand, der Flüssigkeit, die schwach sauer reagirte, Ammoniak bis zur Neutralität zugesetzt, zur besseren Abscheidung des Niederschlags erwärmt, nach 24 Stunden auf einem Spitzbeutel gesammelt, gewaschen und geprefst.

Der Präcipitat wurde mit Wasser angerührt und bei 30 bis 40° mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die stark saure, bräunlich gefärbte Flüssigkeit wurde abfiltrirt, und in eine Schaale auf dem Sandbade zum Verdampfen gebracht. Allein saure Dämpfe, die sich mit dem Wasser zu verflüchtigen anfingen, machten es nöthig, diese Operation im Anfange in einer Retorte mit angelegter Vorlage vorzunehmen. — In dem sauren Wasser der Vorlage zeigte salpetersaures Silber nur eine geringe Spur Salzsäure an. Durch Sättigen mit Kali und Verdampfen erhielt ich Krystalle von Salpeter, worin sich die Salpetersäure unverkennbar nachweisen liefs, die, wie aus dem Gange der Operation hervorgeht, durch die andern Säuren zum Theil in den Bleiniederschlag mit niedergerissen seyn mufste.

Die rückständige, in der Retorte befindliche Flüssigkeit wurde nun im Wasserbade vorsichtig zur Syrupconsistenz abgedampft, mit Weingeist vermischt, der eine Quantität eines sauren Salzes (von Kalk und etwas Magnesia) abschied. Die durch Filtration davon getrennte Flüssigkeit wurde von dem Weingeist durch Abdampfen zum gröfsten Theil getrennt, mit etwas Wasser versetzt, und mit Soda gesättigt. Es setzten sich nach einiger Zeit eine Masse von Krystallen ab, deren Abscheidung durch vorsichtigen Zusatz von Weingeist sehr beschleunigt wurde. Sie waren im Verhältnifs zur Mutterlauge sehr hell, und wurden durch zweimalige Krystallisation vollkommen weifs erhalten. Sie reagirten alkalisch, schmolzen in der Wärme, ohne bei verstärkter Hitze sich zu bräunen oder zu verkohlen. Mit salpetersaurem Silber gaben sie einen gelben, in Säuren löslichen Nie-

derschlag, der sich beim Lichte sehr leicht schwärzte, mit schwefelsaurer Bittererde und Ammoniak auf Zusatz von Salmiak entstand ein krystallinischer weifser Niederschlag; woraus man zur Genüge erkennt, dafs es phosphorsaures Natron war.

Die dunkelbraune Mutterlauge wurde nun mit einer Lösung von essigsaurer Bittererde, zu der ich eine Quantität Ammoniak nnd essigsaures Ammoniak gesetzt, bei gelinder Wärme einige Tage digerirt, bis alle Phosphorsäure ausgefällt war. Es wurde filtrirt, mit Essigsäure neutralisirt, und nochmals mit Bleizuckerlösung gefällt. Der Niederschlag auf gleiche Weise, wie der erste, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gab eine noch gefärbte Flüssigkeit, die sich beim vorsichtigsten Abdampfen dunkler färbte. Reinigungsversuche mit Kohle waren umsonst, und selbst nochmaliges Binden an Blei und Zersetzen gaben bei einem Versuche kein befriedigendes Resultat, weil immer eine Portion färbende Materie mit in den Niederschlag einging, und bei dessen Zersetzung sich wieder löste. Aufserdem veranlafste dieses Umfällen wegen der theilweisen Löslichkeit des Bleisalzes einen beträchtlichen Verlust. Ich versuchte defshalb eine andere Reinigungsmethode.

Die unreine saure Flüssigkeit wurde in der Wärme mit feinzertheiltem Kupferoxyd, von welchem zuletzt ein kleiner Ueberschufs zugesetzt wurde, digerirt, die schön grüne Lösung verdunstet, wobei man bei aufmerksamer Beobachtung bemerken konnte, wie sich immerwährend kleine braunschwarze Flocken ausschieden. Der gummige Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat mit mehr Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die saure Flüssigkeit hinterliefs nun bei vorsichtigem Verdampfen einen schwach gelb gefärbten, syrupartigen Rückstand, der auch bei längerem Stehen keine krystallinische Beschaffenheit annahm. Ueber Schwefelsäure trocknete er zu einer gummigen Masse aus. Aether löste ihn zum gröfsten Theil, indem er eine kleine Quantität saures Kalk-

salz hinterliefs. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb die Säure mit den oben beschriebenen Eigenschaften zurück. Beim Erhitzen der über Schwefelsäure getrockneten Säure in einer Glasröhre erschien ein krystallinisches Sublimat, und eine kleine Menge Kohle blieb zurück, die bei Luftzutritt unter Hinterlassung einer Spur Asche verbrannte. Diese Asche betrug kein halbes Procent. Chlorcalcium gab keinen Niederschlag, weder mit der Säure, noch wenn überschüssiges Ammoniak zugesetzt wurde. Alkohol fällte daraus ein in Wasser sehr lösliches Kalksalz. Kali bildete ein gummiges, Ammoniak ein zerfliefsliches Salz. Durch Fällung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber entstand ein weifser, in kochendem Wasser schwer löslicher Niederschlag, der von dem Lichte schnell geschwärzt wurde, von Säuren wurde er leicht gelöst, wobei der nicht *sogleich* gelöste Theil sich augenblicklich dunkel färbte.

I. 0,481 Grm. dieses Salzes bei 100° getrocknet gaben 0,394 Chlorsilber, entsprechend in pC. 66,269 Silberoxyd.

II. 0,346 Grm. dieses Salzes bei 100° getrocknet gaben 0,283 Chlorsilber, entsprechend in pC. 66,171 Silberoxyd.

Aus I. berechnet sich das Atomgewicht der Säure zu 738,86.

Aus II. findet man 742,12.

0,639 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,320 Kohlensäure und 0,068 Grm. Wasser.

Dieses entspricht *)

	gefunden		At.				berechnet.
Kohlenstoff	13,84	—	4	—	305,74	—	14,01
Wasserstoff	1,18	—	2	—	24,959	—	1,143
Sauerstoff	18,71	—	4	—	400	—	18,33
Silberoxyd	66,27	—	1	—	1451,6	—	66,517
							100,000.

*) C = 76,43.

Essigsaures Blei gab mit der verdünnten wässerigen Lösung der Säure oder des Kalisalzes einen weifsen Niederschlag, der sich beim Erwärmen zusammenzog, und zuletzt unter der Flüssigkeit zu einer harzähnlichen Masse schmolz. Wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, so schieden sich daraus nach einigen Tagen glänzende farblose, sternförmig vereinigte Nadeln und Blättchen ab, die unter Wasser erhitzt ebenfalls schmolzen.

0,328 Grm. des krystallisirten Salzes verloren beim Trocknen bei 100° 0,0445 Wasser entsprechend 13,657 pC.

0,328 Grm. gaben ferner 0,2527 schwefelsaures Blei = 56,675 pC. Bleioxyd.

Daraus berechnet sich das Atomgewicht der Säure zu 732,21, und der Wassergehalt des Salzes zu 336,03 = 3 Atomen Wasser.

Es besteht dieses in Procenten :

Bleioxyd	56,675
Säure	29,668
Krystallwasser	13,657.

I. 0,656 krystallisirtes Salz bei 100° getrocknet gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,341 Kohlensäure und 0,077 Wasser. Nach obiger Bleibestimmung enthält das Bleisalz wasserfrei berechnet 65,70 pC. Bleioxyd.

II. 1,059 Bleisalz (gefällt) gaben 0,543 Kohlensäure und 0,109 Wasser.

Dieses giebt für die beiden Salze :

	gefunden I.	gefunden II.		At.				berechnet
Kohlenstoff	14,37	14,17	—	4	—	305,74	—	14,29
Wasserstoff	1,30	1,14	—	2	—	24,959	—	1,17
Sauerstoff	18,62	18,98	—	4	—	400	—	18,85
Bleioxyd	65,70	65,70	—	1	—	1394,5	—	65,69
	100,00	100,00						100,00.

Es wäre also das bei 100° getrocknete $C_4\ H_2\ O_4 + PbO$, und das krystallisirte $C_4\ H_2\ O_4 + PbO + 3$ aq.

Fein zertheiltes Kupferoxyd wurde mit der wässerigen Säure digerirt, filtrirt und abgedampft. Doch selbst nach tagelangem Stehen schieden sich keine Krystalle aus; es wurde bei gelinder Wärme weiter abgedampft, und das erhaltene gummige Salz durch Behandlung mit Weingeist von überschüssiger freier Säure befreit. Es stellte eine amorphe, dunkelgrüne Masse dar, die sich in Wasser leicht mit spahngrüner Farbe löste. In Weingeist war es unlöslich.

0,4472 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,1662 Kupferoxyd = 37,178 pC. Hieraus berechnetes Atomgewicht = 838,1.

0,8755 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,717 Kohlensäure und 0,210 Wasser. Dieses giebt :

	gefunden		At.				berechnet
Kohlenstoff	22,644	—	4	—	305,74	—	22,83
Wasserstoff	2,665	—	3	—	37,439	—	2,79
Sauerstoff	37,515	—	5	—	500	—	37,34
Kupferoxyd	37,178	—	1	—	495,7	—	37,02.
	100,000						100,00.

Es wäre also dieses Salz $C_4\ H_2\ O_4 + CuO + HO$.

Aus diesen Analysen, so wie aus dem charakteristischen Verhalten des Bleisalzes beim Erhitzen unter Wasser geht mit Bestimmtheit hervor, dafs diese Säure Aepfelsäure ist.

Das Kupfersalz behält hiernach ein Atom Wasser beim Trocknen zurück. Berzelius erwähnt in seinem Lehrbuche ein Kupfersalz, was in den äufsern Eigenschaften mit diesem vollkommen übereinstimmt, jedoch ohne Angabe der Zusammensetzung. Die bis jetzt analysirten äpfelsauren Kupfersalze waren nicht neutral.

Nach dem Vorhergehenden mufs also die zerfliefsliche Säure, die Braconnot erhielt, ein Gemenge von Phosphorsäure und Aepfelsäure gewesen seyn, und wahrscheinlich wurde Braconnot durch die gemischten Reactionen dieses Gemenges getäuscht und bewogen, es für eine besondere Säure zu halten. Das kohlensaure Kali der Wermuthasche stammt theils von äpfelsaurem, theils von salpetersaurem Kali, welches letztere in sehr beträchtlicher Menge vorhanden ist.

Bis hierher war ich gekommen, als ich die Abhandlung des Hrn. Professor Zwenger (in dies. Annal. Bd. XLVIII. Seite 122) fand. Nach derselben würde die Braconnot'sche Säure durch eine höchst geringe Quantität Bernsteinsäure repräsentirt, (die aber doch nicht zerfliefslich ist) und die braungelbe Reaction des Wermuthbitters mit Eisenchlorid, die Mein erwähnt, rührte nicht von diesem, sondern von Bernsteinsäure her.

Ich wurde dadurch veranlafst, auf's neue eine Quantität Wermuth in Arbeit zu nehmen, wobei ich den Gang, welchen Zwenger einschlug, verfolgte. Die Ausscheidung eines braunen sauren Harzes, die Zwenger bei Behandlung der eingedampften rohen, durch Zersetzung des Bleiniederschlags erhaltenen Säure mit Wasser, angab, kann ich bestätigen, und will dieses Harz, von welchem ich eine Quantität besitze, noch einer näheren Untersuchung unterwerfen. Bei Behandlung der von dem Harze befreiten Säure mit Aether (der wasser- und weingeisthaltig war) erhielt ich ebenfalls eine *höchst geringe* Menge einer krystallinischen Säure, die in Wasser und Weingeist leicht, in wasserfreiem Aether aber so gut als unlöslich war. Die wässerige Lösung gab mit Kalkwasser in der Kälte keinen, beim Erhitzen zum Kochen einen schwachen Niederschlag. Mit Ammoniak neutralisirt, gab sie mit Chlorbarium und Chlorcalcium in der Kälte ebenfalls keinen, beim Kochen körnige Niederschläge. Bleizucker wurde weifs gefällt, der Niederschlag schmolz beim

Erhitzen mit der Flüssigkeit nicht, in Essigsäure war er löslich. Beim Erhitzen in einer Glasröhre gab er ein krystallinisches Sublimat, ohne dafs ich dabei zum Husten reizende Dämpfe bemerken konnte. Eisenchlorid gab mit der wässerigen Lösung keinen Niederschlag. Ich konnte auf keine Weise in den Eigenschaften Aehnlichkeiten mit Bernsteinsäure auffinden, die mich berechtigten, sie für solche zu halten. Ich will versuchen, mit der freilich nicht bedeutenden Quantität, die ich besitze, durch Analyse die Zusammensetzung dieser Substanz darzuthun. Ebenso ist es meine Absicht, das Wermuthbitter, von welchem ich etwas schon in einer krystallinischen Form dargestellt habe, noch näher zu untersuchen.

Ueber einige Bestandtheile der Rad. Filicis;

von *Demselben.*

Aus dem unter dem Namen Ol. Filicis bekannten ätherischen Auszuge der Wurzel von Aspidium Filix mas, setzt sich mit der Zeit ein körniger Absatz ab, der durch Pressen und schnelles Abwaschen mit Aetherweingeist von anhängendem fettem Oele zum grofsen Theil befreit werden kann. Bei Behandlung mit kochendem Aether erhält man aus der ätherischen Lösung beim Erkalten undeutliche Krystalle, die durch nochmalige Krystallisation aus Aether rein erhalten werden. Sie erscheinen unter dem Microskope als rhombische Blättchen. In Wasser und Alkohol sind sie unlöslich, löslich, obgleich nicht leicht, in Aether. Sie haben einen schwach balsamischen Geruch, schmelzen bei 160°, und erstarren dann zu einer gelblichen, durchsichtigen Masse. Bei höherer Temperatur zersetzen sie sich unter Schwärzung, es entweichen weifse Dämpfe, die sich zu einer gelblichen

öligen, nach ranzigem Fette riechenden Flüssigkeit verdichten. Wässriges verdünntes Ammoniak löst sie nur in geringer Menge, mit Weingeist versetztes Ammoniak jedoch sehr leicht, durch Säuren erhält man unmittelbar nach der Lösung diesen Körper als weifsen Niederschlag wieder. Kohlensaures Natron in concentrirter wässriger Lösung löst ihn bei schwachem Erwärmen auf, fällt man aus der concentrirten Lösung durch viel absoluten Alkohol das kohlensaure Natron vollkommen aus, so hat man die Natronverbindung dieses Körpers in Lösung. Durch Fällen dieser Lösung (der man, um jede Spur kohlensaures Natron zu entfernen, einen Tropfen Essigsäure zugesetzt hatte) mit essigsaurem Blei erhält man die Bleiverbindung. Dieser Körper, den ich mit A bezeichne, gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd :

	I.		II.		III.
Kohlenstoff*)	65,09	—	64,85	—	64,78
Wasserstoff	6,78	—	6,52		
Sauerstoff	28,13	—	28,63.		

I und III waren aus Aether krystallisirt, II aus der Natronverbindung durch Salzsäure gefällt.

Die Bleiverbindung gab 16,80 pC. Bleioxyd, und bei der Verbrennung :

Kohlenstoff	53,12
Wasserstoff	5,76
Sauerstoff	24,32.

Diese Analyse mufs noch wiederholt werden, indem wegen Mangel an Material die Bleibestimmung nur einmal, und zwar mit einer geringen Menge gemacht wurde. Wenn man obige Zahl für das Bleioxyd als richtig annimmt, erhält man eine Formel zu C_{59} H_{38} O_{20} + PbO. Durch die Producte dieses Körpers wird es jedoch wahrscheinlich, dafs sie C_{60} H_{36} O_{20} seyn mufs.

*) Hier und in allen folgenden Analysen ist C = 75.

Ueberläfst man eine alkalische Lösung von dem Körper A an der Luft sich selbst, so geht durch Absorbtion von Sauerstoff eine Veränderung vor, die Flüssigkeit färbt sich braungelb, und man erhält auf Zusatz von Säure einen neuen gelbbraunen Körper. Dieser ist in Weingeist mit intensiv gelber Farbe löslich, und setzt sich daraus bei dem Verdunsten als nicht krystallinische pulverige Masse ab. Er verbindet sich mit Alkalien. Ich bezeichne ihn mit B.

Er gab:

	I.		II.
Kohlenstoff	63,62	—	63,50
Wasserstoff	6,58	—	6,69.

I ist durch Salzsäure gefällt, II setzte sich aus der weingeistigen Lösung ab.

Die okergelbe Bleiverbindung, durch Fällen der Ammoniakverbindung mit Bleizucker, gab bei *einer* Bestimmung:

Bleioxyd	52,44
Kohlenstoff	29,29
Wasserstoff	2,85
Sauerstoff	15,42.

Demnach wäre die Formel dafür $C_{10}\ H_6\ O_4 + PbO$.

Die reine Substanz ist jedoch nicht $C_{10}\ H_6\ O_4$, sondern $C_{20}\ H_{11}\ O_7$, welche bei der Verbindung mit Basen ein Wasseratom aufnimmt.

$C_{20}\ H_{11}\ O_7$ giebt in Procenten:

Kohlenstoff	63,40
Wasserstoff	5,80.

Auch der Körper B zeigt bei der Zersetzung in höherer Temperatur jenen oben erwähnten Geruch nach rancidem Fette.

Nachdem der Körper A von dem Absatze durch Aether vollständig getrennt worden, löste Alkohol aus dem Rückstand einen Körper mit brauner Farbe auf, der daraus durch Wasser fällbar war, sich in Wasser nur schwer beim Kochen, in alkalischen Flüssigkeiten sich aber leicht löste. Man erhält ihn ebenfalls, wenn die Wurzel von Filix mit Weingeist ausgezogen und der nach Abdestillation des Weingeistes von dem filtrirten Auszuge bleibende Rückstand mit Wasser kochend behandelt wird. Aus der kochend filtrirten Flüssigkeit scheidet er sich als nicht krystallinisches Pulver ab, was trocken eine gelbbraune Farbe besitzt. Die weingeistige Lösung entfärbt sich mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zum gröfsten Theil. Der durch Wasser daraus gefällte Theil ist hellbräunlich. Mit schwefelsaurem Eisenoxyd giebt er grüngraue Niederschläge, mit Bleizucker gelbbraune. Ich bezeichne ihn mit C. Er gab :

	I.		II.
Kohlenstoff	59,43	—	59,30
Wasserstoff	5,202	—	5,125
Stickstoff	1,326	—	1,326
Sauerstoff	34,042	—	34,249.

Die Bleiverbindung gab als Mittel von fünf Bestimmungen 29,59 pC. Bleioxyd.

Daraus berechnet sich das Atomgewicht zu 3319,3, und obige procentische Zusammensetzung auf diese Zahl berechnet, giebt : $26^1/_4$ C, $13^1/_2$ H, $^1/_4$ N, $11^1/_4$ O. Also in ganzen Zahlen : C_{105} H_{54} N O_{45}.

Die Bleiverbindung selbst habe ich noch nicht verbrannt, defshalb halte ich diese Formel noch nicht für gewifs, obgleich die darnach berechneten procentischen Zahlen mit den gefundenen ziemlich genau übereinstimmen. Ebenso halte ich es für nöthig, sämmtliche Analysen mit der durch Wasserstoff reducirten Substanz zu wiederholen.

Wird dieser Körper in Weingeist gelöst, mit salzsaurem Gas behandelt, so erhält man einen prachtvoll rothen Körper, der aus der weingeistigen Lösung durch Wasser zum gröfsten Theil fällbar ist. Er bildet mit Alkalien blaue, mit Bleioxyd eine grüne Verbindung, und mit Alaunlösung einen rothen Lack. Seine weingeistige Lösung wird durch Reductionsmittel entfärbt, kurz er verhält sich in Allem wie ein natürlicher rother Farbstoff. Der Bleiniederschlag, über Schwefelsäure getrocknet, gab 19,158 Bleioxyd, und das Atomgewicht 5884. Durch das Trocknen bei 100° wird er verändert, er nimmt eine schwarzbraune Farbe an und giebt bei der Zersetzung mit Salzsäure nicht mehr die schön rothe Farbe. Er giebt dann 20,24 pC. Bleioxyd und das Atomgewicht 5494.

Seine weitere Zusammensetzung habe ich noch nicht ausgemittelt. Läfst man das salzsaure Gas zu lange einwirken, so erhält man einen braunrothen, in Weingeist nicht mehr löslichen Körper.

Nachdem durch Alkohol aus dem ursprünglichen Extractabsatze der Körper C ausgezogen war, blieb ein grauer Körper zurück, der bei dem Erhitzen auf Platinblech mit einem Geruch nach verbranntem Horn verkohlte. In allen Lösungsmitteln, aufser in Aetzlauge, worin er sich mit brauner Farbe löste, war er fast unlöslich. Digerirte man ihn mit Aetzlauge und frischgefälltem Eisenoxydul, so wurde er ohne Bräunung aufgenommen. Mit Salzsäure und Alkohol behandelt, gab er ebenfalls einen rothen Farbstoff, der sich von dem obenerwähnten in den äufseren Eigenschaften wenig unterschied. Die Bleiverbindung gab bei 100° getrocknet 32,77 pC. Bleioxyd, daraus das Atomgewicht 2860.

Ferner :

Kohlenstoff	41,11
Wasserstoff	3,56
Stickstoff	3,44
Sauerstoff	19,12,

wonach ich die Formel : $C_{24}\ H_{12}\ N\ O_{8} + PbO$ berechnete.

Diese Analyse mufs wiederholt werden, ebenso ist noch die der reinen Substanz zu machen.

Ueber das Oel von Madia sativa; von *Demselben.*

Das Oel wurde mit Kalilauge verseift, was ziemlich leicht gelang, die Seife mit Kochsalz zersetzt, wieder in verdünnter Lauge gelöst und durch Salz geschieden. Die weifse feste Seife mit Weinsäure zersetzt gab bei der Destillation einer kleinen Probe keine Spur einer flüchtigen Säure. Die fette Säure wurde in Weingeist mehrmals umkrystallisirt, wobei sie in feinen, strahlig von einem Punkte ausgehenden Nadeln anschofs.

Selbst durch lange anhaltendes starkes Erhitzen konnte der Weingeist nicht völlig entfernt werden, wefshalb sie nochmals in Kalilauge gelöst, durch Salzsäure ausgeschieden und durch mehrmaliges Schmelzen unter Wasser von dieser befreit wurde. (Dieses gilt auch bei den Analysen der fetten Säure aus der Bogbutter).

Das Säurehydrat gab bei der Analyse mit Kupferoxyd und zuletzt entwickeltem Sauerstoff :

Kohlenstoff	74,002
Wasserstoff	12,29.

Die Lösung der Seife wurde mit Bleizucker gefällt, der Bleiniederschlag mit Aether behandelt, wobei sich eine Spur eines Bleisalzes löste. Bei Zersetzung des so behandelten Bleisalzes mit Salzsäure erhielt ich eine fette Säure, die bei 54 bis 55° schmolz und bei 52° zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarrte.

Sie gab :

	I.		I.
Kohlenstoff	75,514	—	75,678
Wasserstoff	12,498	—	12,620
Sauerstoff	11,988	—	11,702.

Das Silbersalz gab 32,23 und 32,04 Silberoxyd. Mittel 32,14. Ferner :

	I.		II.
Kohlenstoff	52,684	—	52,76
Wasserstoff	8,212	—	8,30
Sauerstoff	6,964	—	6,80.

Aus den Zahlen des Silbersalzes berechnete ich die Formel : $C_{32}\ H_{30}\ O_3 + AgO$.

Hiernach müfste das Hydrat geben : Kohlenstoff 75,31, Wasserstoff 12,14, Zahlen, welche freilich von den gefundenen abweichen.

Ich besitze keine Substanz und kein Oel, will aber suchen letzteres zu erhalten, und zwar so, dafs ich von der Reinheit überzeugt seyn kann, und werde in diesem Falle die Arbeit fortsetzen.

Notiz über Bogbutter;
von *Demselben.*

Diese Substanz, die sich in den Torfmooren Irland's findet, ist sehr leicht, weifslich, von schwachem eigenthümlichem Geruch. In Weingeist löst sie sich leicht unter Hinterlassung von geringen

Mengen mechanisch beigemengter Unreinigkeiten. Die Lösung erstarrt zu einem Haufwerke feiner Nadeln und reagirt beträchtlich sauer. Die mehrmals umkrystallisirte Substanz schmilzt bei 51°. Bei dem trocknen Erhitzen in einer Röhre zeigte sich ein Acroleingeruch, der mir zwar nicht sehr stark zu seyn schien.

Sie gab :

	I.		II.
Kohlenstoff	73,78	—	73,89
Wasserstoff	12,50	—	12,37.

Mit Aetzlauge gab sie einen trüben Seifenleim, ohne dafs man dabei Entwickelung von Ammoniak wahrnehmen konnte, es wurde die Verbindung mit Kochsalz ausgefällt und diese Operation nochmals wiederholt. Aus der Natronseife durch Weinsäure ausgeschieden und gereinigt, bekam ich eine Säure, die bei 54° schmolz und bei 51° erstarrte, ohne dabei krystallinisches Gefüge anzunehmen.

Sie gab Kohlenstoff 75,57, Wasserstoff 12,474.

Die Salze, die ich mit dieser Säure darzustellen suchte, gaben keine constante Zusammensetzung, wefshalb ich sie an Blei band und dieses Bleisalz mit Aether behandelte; dieser hinterliefs bei dem Verdunsten einen Kohlenwasserstoff und eine Spur eines Bleisalzes. Aus dem rückständigen Bleisalz erhielt man durch Zersetzung mit Salzsäure die fette Säure rein. Sie gab nun :

Kohlenstoff	75,051
Wasserstoff	12,56.

Das Silbersalz gab 31,35 und 31,17 pC. AgO (Mittel 31,26) Atomgewicht = 3193,4.

Das Bleisalz gab 30,35, 30,54, 30,78 pC. PbO (Mittel 30,55) Atomgewicht = 3170,2.

Das Barytsalz gab 23,23 und 22,79 pC. BaO (Mittel 23,01) Atomgewicht 3201,6.

Es gab ferner das Barytsalz :

	Gefunden		Berechnet nach der Formel : $C_{33} H_{32} O_3 + BaO$
Kohlenstoff	59,65	—	59,91
Wasserstoff	9,62	—	9,66
Sauerstoff	7,72	—	7,27
Baryt	23,01	—	23,16.

Das Silbersalz gab :

	Gefunden		At.		Berechnet
Kohlenstoff	53,45	—	33	—	53,50
Wasserstoff	8,61	—	32	—	8,63
Sauerstoff	6,68	—	3	—	6,49
Silberoxyd	31,26	—	1	—	31,38.

Säurehydrat berechnet nach $C_{33} H_{32} O_3 + HO$:

			Gefunden
Kohlenstoff	75,30	—	75,051
Wasserstoff	12,52	—	12,56.

Einige Versuche über Ozon;

von *Alex. W. Williamson.*

(Gelesen vor der chemical society in London.)

Marignac*) hat durch directe Versuche bewiesen, dafs Erscheinungen, welche man dem Ozon zuschreibt, mit der Gegenwart des Stickstoffs keinen Zusammenhang haben. Dieser Chemiker giebt an, dafs sich der Ozongeruch bei Zersetzung stickstofffreier sogut wie stickstoffhaltiger Substanzen zeigt. Er zersetzte eine Portion Wasser bei Abhaltung der Luft durch den

*) Compt. rend. März 1845.

galvanischen Strom und fand, dafs sich der Ozongeruch sogut bemerken liefs nach mehrtägiger Einwirkung, wo ¼ der Flüssigkeit in Gasform weggegangen war, als im Anfang der Zersetzung. Er stimmt darin mit der Angaben Schönbein's überein, dafs er die riechende Materie, welche bei der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft bemerkt wird, für identisch hält mit der im electrolytischen Sauerstoff enthaltenen. Zur Untersuchung der Eigenschaften des Ozons bediente sich Marignac atmosphärischer Luft, die über Phosphor gestrichen war.

Folgende Versuche wurden in der Absicht angestellt, einige Aufklärung zu bekommen über die Ursache der Erscheinungen, welche zu der Annahme dieses Körpers Veranlassung gegeben haben.

Die Pole einer aus vier Elementen bestehenden Bunsen'schen Batterie wurden in Schwefelsäure getaucht, die mit ihrem dreifachen Volumen Wasser verdünnt war. Der Wasserstoff wurde von der Kupferplatte, an der er sich entwickelte, entweichen lassen. Der Sauerstoff, welcher sich an einer kleinen Platinplatte entwickelte, wurde mittelst eines darüber gestülpten tubulirten Glasglöckchens gesammelt und von da durch eine Chlorcalciumröhre geleitet. Der aus dem Chlorcalciumrohr tretende Sauerstoff war im Geruch unverändert. In diesem trocknen Zustande wurde er in eine glühende, mit Kupferspänen gefüllte Röhre geleitet. Es zeigte sich bald an dem weiten Ende dieses Rohrs, das noch kalt war, ein Beschlag von Wasser, welcher nach dem Wegjagen sich immer von neuem bildete, so lange riechender Sauerstoff zugeführt wurde. Beim Eintreten in die Röhre war der Sauerstoff trocken. Durch die reducirende Wirkung des Kupfers wurde Wasser gebildet.

Bei diesem Versuch waren zwei Umstände, welche das Resultat unzuverlässig machten: 1) Die Kupferspäne waren nach dem Glühen an der Luft in einem Strom von Wasserstoff reducirt

worden, von welchem, obgleich durch einen Strom trockener atmosphärischer Luft der Ueberschufs möglichst entfernt war, dem porösen Kupfer dennoch etwas anhängen konnte; in welchem Fall es mit dem zutretenden Sauerstoff natürlich Wasser bilden würde. 2) Da Wasserstoff etwas löslich ist in Wasser, wäre es nicht unwahrscheinlich, dafs etwas von diesem aufgelösten vom frei werdenden Sauerstoff mitgerissen werden konnte; sie würden sich dann erst bei Berührung mit dem glühenden Kupfer vereinigen.

Um diesen Umständen vorzubeugen, wurde :

1) das an der Luft geglühte Kupfer in einem Strome trocknen Kohlenoxyds reducirt und
2) der ozonhaltige Sauerstoff durch eine mit Platinschwamm gefüllte Röhre geleitet, um etwaigen freien Wasserstoff zu verbinden und dann über Chlorcalcium. Es fand sich aber, dafs alle riechende Substanz von dem Platinschwamm zurückgehalten wurde. Die Schwierigkeit wurde endlich dadurch umgangen, dafs der Sauerstoff aus einer Flüssigkeit entwickelt wurde, bei deren Zersetzung kein freier Wasserstoff gegenwärtig war.

Kupferoxyd in schwefelsaurer Lösung wurde zersetzt statt Wasser; der Sauerstoff, welcher sich hieraus entwickelte, besafs denselben Geruch, wie der durch Wasserzersetzung erhaltene, und wurde nach sorgfältigem Trocknen in die glühende Röhre geleitet, welche mit den mittelst Kohlenoxyd reducirten Kupferspänen gefüllt war. Es bildete sich bald an dem kalten Ende der Röhre ein deutlicher Wasserbeschlag, welcher nach jedesmaligem Verjagen von neuem erschien.

Ein auf gleiche Art bereiteter ozonhaltiger Sauerstoff wurde nun nach dem Trocknen durch eine enge Glasröhre getrieben, die an einer Stelle mittelst der Weingeistlampe zum Glühen erhitzt war. Beim Austreten aus dieser Röhre hatte er seinen Geruch gänzlich verloren. An dem Ende der Röhre wurde als-

dann ein kleines, sorgfältig gewogenes Chlorcalciumröhrchen angebracht. Schon nach kurzem Durchleiten zeigte sich an diesem eine Gewichtszunahme.

Wasser, durch welches ozonhaltiger Sauerstoff geleitet worden, hatte den Ozongeruch angenommen, gab mit Jodkaliumkleister eine deutliche Bläuung und mit einer Auflösung von Ferrocyankalium und einem Eisenoxydulsalz eine blaue Färbung. Barytwasser verhielt sich ähnlich wie Wasser.

Kalkwasser, durch welches er geleitet worden, liefs einen körnigen Niederschlag fallen. Die Flüssigkeit mit sammt dem Präcipitat gab mit Jodkaliumkleister keine Reaction; es trat aber diese beim Zusatz einer Säure sogleich ein. Der Ozongeruch kam hierbei nicht wieder zum Vorschein.

Der riechende (ozonhaltige) Sauerstoff wurde durch eine Röhre geleitet, die von einer aus Chlorcalcium und Schnee gemachten Kältemischung umgeben war; es setzte sich aber nichts merkliches aus ihm ab.

Die folgenden Versuche hatten zum Zweck, die Richtigkeit der Angabe zu prüfen, dafs in Luft, welche über Phosphor gestrichen ist, dieselbe Materie enthalten sey, wie im electrolytischen Sauerstoff.

Durch eine mit Phosphorstücken gefüllte Röhre wurde mittelst eines Gasometers ein Strom feuchter atmosphärischer Luft getrieben. Wasser, durch welches die übergehende Luft längere Zeit gestrichen, hatte den Geruch davon nicht angenommen, gab mit Jodkaliumkleister *keine* Bläuung, brachte in einer Auflösung von Blutlaugensalz keine Veränderung hervor, verhielt sich gegen Reagentien wie eine höchst verdünnte Auflösung von Phosphorsäure.

Bei der Wiederholung dieses Versuchs wurde die Anordnung davon etwas verändert; die übergehende Luft wurde direct in Jodkaliumkleister geleitet, und es zeigte sich bald an den Stellen der Flüssigkeit, auf welchen die durchstreichenden Blasen

zuerst einwirkten, eine starke blaue Färbung, welche durch einen raschen Luftstrom in einem gröfseren Verhältnifs zur durchstreichenden Luft bis zur Schwärze sich vermehrte, als durch einen langsamen.

Als ich wieder, wie im vorhergehenden Versuche, die Luft durch Wasser leitete, zeigte dieses, wie damals, mit Jodkaliumkleister *keine* blaue Färbung.

Es ist also hier ein deutlicher Unterschied zwischen den Reactionen der im electrolytischen Sauerstoff enthaltenen Materie und der Luft, die durch Phosphor riechend gemacht worden. Woher kommt aber die Reaction auf Jodkaliumkleister durch directe Einwirkung der über Phosphor gestrichenen Luft? Folgender Versuch ist hierüber entscheidend :

In eine geräumige Röhre wurden abwechselnd lockere Stücke Asbest und Phosphorstücke hineingebracht. Durch Erhitzen der gefüllten Röhre wurde nun der Phosphor, theils in den Asbest hineingeschmolzen, theils auf demselben sublimirt. Der Phosphor besafs nun eine viel gröfsere Oberfläche, als in den vorhergehenden Fällen. Nach vollständigem Abkühlen der Röhre wurde Luft durch sie direct in Jodkaliumkleister getrieben; es entstand aber auch nicht die geringste blaue Färbung.

Hieraus erhellt die Ursache der im vorhergehenden Fall hervorgebrachten Reaction; wegen ermangelnder Oberfläche des Phosphors war der Luft nicht aller Sauerstoff entzogen worden. Es kamen also verdampfte Phosphorsäure und Sauerstoff zu gleicher Zeit mit dem Jodkalium in Berührung und setzten Jod in Freiheit. Entzog man aber durch eine hinreichende Phosphoroberfläche der Luft allen Sauerstoff, so wurde blofs Phosphorsäure von dem Stickgas übergeführt und das Jodkalium mufste anders zersetzt werden.

Kalkwasser, durch welches diese über Phosphor gestrichene Luft getrieben wurde, setzte einen reichlichen flockigen Niederschlag ab, der sich wie phosphorsaurer Kalk verhielt. Diese

Flüssigkeit gab mit Jodkaliumkleister weder für sich, noch bei Zusatz von Säure eine Reaction. Durch ein paar Tropfen Säure geklärt, wurde sie beim Kochen mit Quecksilberchlorid nicht trübe, enthielt also keine phosphorige Säure.

Aus diesen Versuchen scheint mir hervorzugehen :

1) dafs die eigenthümlichen Eigenschaften, welche der durch electrolytische Zersetzung bereitete Sauerstoff besitzt, durch die Beimengung eines Hyperoxyds oder überhaupt einer höheren Oxydationsstufe des Wasserstoffs hervorgebracht werden;

2) dafs durch Einwirkung von Phosphor auf atmosphärische Luft dieselbe Materie *nicht* hervorgebracht wird.

Dafs diese höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs mit dem von Thénard entdeckten Hyperoxyd nicht identisch ist, scheint aus der Thatsache hervorzugehen, dafs sie flüchtig und riechend ist, Eigenschaften, welche dem andern nicht zukommen. Ich habe wiederholt das Wasserstoffhyperoxyd durch Zersetzung des Bariumhyperoxyds mittelst verschiedener Säuren bereitet, konnte aber niemals einen Geruch daran wahrnehmen. Der Sauerstoff, der durch Zersetzung davon bei Berührung mit Braunstein entwickelt wird, ist eben so geruchlos, wie die Flüssigkeit selbst.

Der Sauerstoff, welcher durch electrolytische Zersetzung einer wässerigen Lösung des Wasserstoffhyperoxyds erhalten wird, besitzt denselben Geruch, nur in höherem Grade, wie der durch Wasserzersetzung erhaltene.

Eine Thatsache, welche darauf hindeutet, dafs diese riechende Materie ein Hyperoxyd seyn müsse, ist die bleichende Wirkung davon im trocknen Zustand auf Lackmuspapier.

Dieses vermag bekanntlich das Chlor nicht zu bewirken, wohl aber jede Verbindung des Sauerstoffs, welche dieses Element sehr leicht abgiebt, wie z. B. unterchlorige Säure.

Der eigenthümliche Geruch, welcher die langsame Oxydation

des Phosphors an der Luft begleitet, steht nach obigen Versuchen mit dem Ozongeruch in keiner Beziehung.

Ich kann diese Notiz nicht beendigen, ohne den Ausdruck meines Dankes beizulegen für die Güte, womit mich die Herren Liebig und Buff durch Rath und That bei der Arbeit unterstützten.

Ueber die Zersetzung einiger Metalloxyde und Salze durch Chlor;

von *Demselben.*

(Gelesen vor der »chemical society« zu London im December 1844.)

Die Verbindungen, welche erhalten werden durch Zusammenbringen von Chlor mit den Hydraten der Alkalien und Erden, haben seit langer Zeit durch ihre bleichenden Eigenschaften die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen.

Aus der Art ihrer Bildung schliefsend, hielt man sie anfänglich für directe und einfache Verbindungen von Chlor mit Metalloxyd; sie hiefsen daher Oxychlorüre.

Berzelius zeigte zuerst, dafs diese Ansicht unhaltbar sey. Er behauptete hingegen, sie seyen Gemische von Chlormetall mit einem Sauerstoffsalze des Chlors, in welchem er vermuthete, dafs die Säure eine Verbindung sey von einem Aequivalent Chlor mit drei Atomen Sauerstoff.

Diese Ansicht wurde durch einen Versuch Soubeiran's bestätigt; derselbe erhielt beim Eindampfen einer wässerigen Lösung eines sog. Oxychlorürs Krystalle von Chlormetall, während die Mutterlauge alle bleichenden Eigenschaften beibehielt.

Durch Behandlung von Quecksilberoxyd mit Chlor gelang

es **Balard**, eine Sauerstoffverbindung des Chlors darzustellen, die sowohl in ihren bleichenden Eigenschaften, als auch in ihren Verbindungen mit Basen sich identisch erwies mit der Säure, die in **Soubeiran's** vom Chlormetall getrennter Mutterlauge enthalten war. Die Zusammensetzung dieser Verbindung hat **Balard** zu gleichen Aequivalenten Chlor und Sauerstoff angegeben.

Neuerdings hat **Millon** die Ansicht aufgestellt, man müsse diese sog. Oxychlorüre betrachten als den Superoxyden der betreffenden Metalle ähnlich zusammengesetzt, worin der in dem Superoxyd mehr als ein Atom betragende Sauerstoff durch Chlor ersetzt wäre.

Diese Ansicht ist durch **Gay-Lussac's** schöne Untersuchung über die Verbindungen des Chlors mit Basen *) als ganz unhaltbar erwiesen. Der grofse Meister beweist dagegen durch directe Versuche, dafs diese Verbindungen in der That Gemische von zwei Salzen sind. Ich werde hier einige seiner Versuche erwähnen, verweise aber, was das Nähere betrifft, auf die Originalabhandlung.

Behandelt man ein Gemenge aus einem Chlormetall und einem unterchlorigsauren Salze mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure, so wird Chlor frei und man erhält ein schwefelsaures Salz; stellt man dagegen den Versuch auf die Art an, dafs man die Schwefelsäure nur sehr allmälig unter stetem Umrühren zusetzt und sogleich aufhört, wenn sich eine bleibende Färbung durch Chlor einzustellen anfängt, so wird blofs unterchlorige Säure frei, welche sich überdestilliren läfst.

Es zeigen nun die sog. Oxychlorüre, auf dieselbe Art behandelt, ein gleiches Verhalten.

Der Vorgang hierbei ist ganz einleuchtend, wenn man

---

*) Diese Annal. Bd. XLIII S. 153.

bedenkt, dafs sich Salzsäure und unterchlorige Säure zu Chlor und Wasser zersetzen; treibt man aber blofs die unterchlorige Säure aus, so läfst sie sich unverändert überdestilliren.

Auf diese Zusammensetzung gestützt, hat der berühmte Chemiker eine Darstellungsweise der unterchlorigen Säure angegeben, welche die früher bekannten weit übertrifft; er destillirt nämlich den käuflichen sog. Chlorkalk mit verdünnter Salpetersäure, die ihm auf beschriebene Art behutsam zugesetzt worden ist.

Nach seinen Analysen besteht diese Säure aus einem Aequivalent Chlor und einem Atom Sauerstoff.

Sie ist eine sehr schwache Säure, schwächer vielleicht, als die Kohlensäure, obgleich sie sich wechselseitig austreiben; sie bildet mit Basen Salze, welche auf 1 At. Säure 1 At. Basis enthalten, und welche grofse Neigung haben, sich zu Chlormetall und chlorsaurem Salze umzusetzen. Diese Salze vermögen nur in dem Grad bleichende Wirkungen hervorzubringen, als ihre Säure durch eine stärkere ausgetrieben wird. Durch Chlor werden diese Salze theilweise zersetzt; es läfst sich von einem mit Chlor behandelten unterchlorigsaurem Salze unterchlorige Säure überdestilliren.

Ich werde jetzt einige Versuche mittheilen, die ich über das Verhalten des Chlors zu wässerigen Basen angestellt habe. Diese Versuche wurden in dem Laboratorium zu Giefsen angestellt, und ich hatte mich während derselben stets des werthvollen Raths des Hrn. Prof. Liebig zu erfreuen.

Das erste, was ich zu bestimmen suchte, war die Menge Chlor, welche eine Basis aufzunehmen vermag. Es wurde in dieser Beziehung Baryt zuerst untersucht; eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung dieser alkalischen Erde wurde auf die Art mit Chlor gesättigt, dafs ich das durch Wasser gewaschene Gas hineinleitete. Sobald die Flüssigkeit eine starke gelbe Farbe angenommen hatte, wurde die Sättigung für voll-

ständig gehalten. Die Lösung wurde alsdann so lange mit wiederholt gewechselter Luft geschüttelt, als noch gelbe Färbung und Geruch nach Chlor vorhanden war. Sie besafs den eigenthümlichen faden Geruch der unterchlorigen Säure; ein geringer Nebengeruch nach Chlor war nicht wegzubringen.

Ein beliebiger Theil dieser Flüssigkeit wurde mit Ammoniak übersättigt und nach längerem Erhitzen mit Salpetersäure angesäuert. Das Chlor wurde als Chlorsilber bestimmt und aus der von diesem Niederschlag getrennten Flüssigkeit der Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

Drei auf diese Art ausgeführte Bestimmungen gaben folgende Resultate : (Zu jeder Analyse wurde eine frisch bereitete Flüssigkeit genommen.)

I. Niederschlag von Chlorsilber wog 0,550 = 0,136 Chlor.
" " schwefelsaurem Baryt wog 0,243 = 0,159 Baryt.
Dieses giebt auf 957 Baryt 818 Chlor.

II. Niederschlag von Chlorsilber wog 1,468 = 0,361 Chlor.
" " schwefelsaurem Baryt wog 0,654 = 0,429 Baryt.
Dieses giebt auf 957 Baryt 805 Chlor.

III. Niederschlag von Chlorsilber wog 1,836 = 0,453 Chlor.
" " schwefelsaurem Baryt wog 0,781 = 0,513 Baryt.
Dieses giebt auf 957 Baryt Baryt 843 Chlor.

Aus diesen drei Zahlen der Durchschnitt gezogen, giebt auf 957 Baryt 822 Chlor.

Dieses entspricht zwei Aequivalenten Chlor; die geringe Menge Chlorsäure, welche sich gebildet haben konnte, blieb unbestimmt.

Es fragt sich jetzt, in welchem Zustande oder in welchen Zuständen das Chlor in dieser Flüssigkeit enthalten war. Ist ein Theil der unterchlorigen Säure in Verbindung mit Baryt

geblieben, oder ist sie durch das später hinzukommende Chlor vollständig ausgetrieben worden?

Um diese Frage zu beantworten, wurden folgende Versuche gemacht.

Ein Theil des mit Chlor übersättigten Barytwassers wurde mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt; es entstand ein weifser Niederschlag von Chlorsilber, dessen Menge sich beim Hinstellen etwas vermehrte. Ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde so lange mit Barytwasser versetzt, bis der Geruch und die bleichende Eigenschaft der unterchlorigen Säure vollkommen verschwunden waren. Es entstand jetzt bei reichlichem Zusatze der Silberlösung ein schwarzer Niederschlag, der sich allmälig unter Sauerstoffentwickelung zersetzte. Wäre im ersten Fall die unterchlorige Säure nicht vollkommen frei gewesen, so hätte neben dem weifsen Niederschlag etwas vom schwarzen entstehen müssen.

Folgender Versuch ist vielleicht noch beweisender. Wässerige, unterchlorige Säure wurde mit Barytwasser neutralisirt. Dieses Salz zeigte für sich keine bleichende Reaction auf Lackmuspapier, beim Zusatz einer Säure eine sehr kräftige. Mit Kohlensäure behandelt, entstand ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt, welcher abfiltrirt wurde und das Filtrat längere Zeit gekocht. Die frei gemachte unterchlorige Säure ging hierbei weg und der Rückstand zeigte nicht den geringsten Gehalt an Baryt; das Salz war also von der Kohlensäure vollständig zersetzt worden. Es wurde nun ein mit Chlor übersättigtes und von freiem Chlor befreites Barytwasser auf gleiche Art mit Kohlensäure behandelt; es entstand kein kohlensaurer Baryt. In Kalkmilch, von der die übergehende Kohlensäure aufgenommen wurde, zeigte sich ein deutlicher Gehalt von unterchloriger Säure, welche von der Kohlensäure mit übergeführt worden war.

Man sieht hieraus, dafs keine unterchlorige Säure an Baryt gebunden war und folglich, dafs das unterchlorigsaure Salz,

welches sich bei der ersten Einwirkung des Chlors bildet, durch später hinzukommendes Chlor vollständig zersetzt wird.

Wenn ich noch hinzufüge, dafs eine solche Flüssigkeit bei rascher Destillation unterchlorige Säure übergehen läfst, so wird wohl kein Zweifel über ihre Zusammensetzung bleiben.

$$2\ (BaO + Cl) = Ba\ Cl + BaO\ ClO$$

$$2\ (BaO + 2\ Cl) = 2\ (Ba\ Cl) + 2\ (ClO).$$

Läfst man eine solche Flüssigkeit, die kein freies Chlor enthält, einige Zeit stehen, so färbt sie sich wieder gelb unter Freiwerden von Chlor; diese Zersetzung geht schon bei gewöhnlichem Tageslichte vor sich; schneller in directem Sonnenlicht, und am allerschnellsten, wenn man die Flüssigkeit im Wasserbad erwärmt.

Eine wie oben bereitete Barytflüssigkeit zeigte nach achttägigem, ununterbrochenem Aussetzen dem directen Sonnenlicht keine bleichenden Eigenschaften mehr, sie schmeckte rein salzig und zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung :

Niederschlag von Chlorsilber wog 1,998 = 0,493 Chlor.
» » schwefelsaurem Baryt wog 1,607 = 1,055 Baryt.

Diefs giebt auf 957 Baryt 466 Chlor, oder etwas mehr als 1 Aequivalent.

Ich suchte nun zu ermitteln, welches Verhältnifs von diesem Chlor an Metall direct gebunden war, und welches als Chlorsäure mit dem Metalloxyd. Zu diesem Behuf ward ein Theil von derselben Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt (ohne Ansäurung). Die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit wurde mit einem Ueberschufs von phosphoriger Säure versetzt und erhitzt. Das überschüssige Silber wurde natürlich metallisch gefällt, mit einem Barytsalze gemengt; diese wurden aber nach geschehener Reduction der Chlorsäure durch Salpetersäure aufgelöst, wobei sich reines Chlorsilber ausschied. Die Analyse gab folgendes Resultat :

I. Niederschlag von Chlorsilber wog 5,127 = 1,265 Chlor.
II. » » » » 0,853 = 0,210 »

Diefs giebt auf 6 At. Chlorbarium etwas weniger als 1 At. chlorsauren Baryt. Nach der Formel hätte ich auf 5 At. Chlormetall 1 At. chlorsaures Metalloxyd erhalten müssen. Es war aber vermuthlich ein Theil des Sauerstoffs theils an Chlor gebunden, theils in freier Gestalt entwichen.

Da sich nun der Vorgang bei der Behandlung von Baryt mit Chlor als so sehr einfach herausgestellt hatte, untersuchte ich zunächst, ob bei den Alkalien dasselbe Gesetz sich geltend machen würde und zwar zuerst beim Kali. Eine reine Lösung dieses Alkalis wurde durch Zersetzung von schwefelsaurem Kali durch Barytwasser erhalten. Nachdem diese Lösung auf dieselbe Art mit Chlor gesättigt worden, wie beim Baryt eben beschrieben wurde, zeigte die Analyse folgende Zusammensetzung an:

I. 4,051 Lösung gaben 0,272 schwefelsaures Kali = 0,107 Kali.
18,819 Flüssigkeit gaben nach vorhergegangener Reduction mittelst schwefliger Säure einen Niederschlag von 3,314 Chlorsilber = 0,818 Chlor.
Diefs giebt auf 1 Aeq. = 590 Kali 706,5 Chlor.

II. Die Kalilösung, die zu dieser Bestimmung angewandt wurde, gab auf 17,397 Lösung 1,337 salpetersaures Kali = 0,6225 Kali.
19,027 Lösung gaben 3,031 Chlorsilber = 0,478 Chlor.
Diefs giebt auf 590 Kali 648 Chlor.

Das Mittel aus diesen beiden Analysen giebt auf 590 Kali 677 Chlor oder $^3/_2$ Aequivalent.

Dieses mit Chlor übersättigte Kali besafs bleichende Eigenschaften, roch nach freiem Chlor, wenn man es noch so lange durch Schütteln mit Luft zu reinigen suchte. Es war aber, wie die obenerwähnte Silberreaction zeigte, keine unterchlorige Säure

an Kali gebunden. Chlorsäure war in ziemlich beträchtlicher Menge vorhanden, ihre Menge wurde aber defswegen nicht bestimmt, weil sie nur von der Zeit abhing, welche man verfliefsen liefs zwischen der Bereitung der Flüssigkeit und der Benutzung derselben zur Analyse.

Woher kommt es aber, dafs sich beim Kali ein so viel geringerer Totalgehalt an Chlor zeigte, als beim Baryt? Dieses ist aus der gröfseren Affinität zu erklären, welche das Kali zur Chlorsäure besitzt und welche bewirkt, dafs bei der Zersetzung des zuerst entstandenen unterchlorigsauren Salzes durch Chlor sich ein Theil auf die Art umsetzt, wie Gay-Lussac beschrieben hat, in Chlorkalium und chlorsaures Salz.

Da hierbei auf je 1 At. Chlorkalium, das sich in chlorsaures Kali verwandelt, 6 At. Chlor frei werden, so sieht man leicht ein, wie durch die Bildung von wenig Chlorsäure der Gehalt der Flüssigkeit an Chlor bedeutend vermindert wird.

Bei der Behandlung von kohlensaurem Alkali mit Chlor ist der Vorgang etwas anders; von ihrer Entstehung an ist und bleibt die unterchlorige Säure frei, denn sie vermag unter keinen Umständen Kohlensäure auszutreiben, aufser durch eigene Zersetzung. Aus folgenden Versuchen geht diefs auf das deutlichste hervor.

Zu einer Auflösung von einfach kohlensaurem Natron wurde reine unterchlorige Säure im concentrirten Zustande gesetzt; es entstand kein Aufbrausen, und es setzte sich nicht einmal aus der Flüssigkeit doppeltkohlensaures Salz bei längerem Stehen ab, obgleich die Lösung sehr concentrirt gewesen war. Der Geruch der unterchlorigen Säure, sowie ihre bleichende Wirkung auf Pflanzenfarben, waren nur um so viel verändert, als sie durch Verdünnen mit so viel Wasser gewesen wären; durch Zusatz von einem Tropfen kaustischen Alkalis verschwand sogleich Geruch und bleichendes Vermögen. Hieraus geht hervor, dafs, wenn man eine Lösung von kohlensaurem Alkali

mit Chlor behandelt, sich Chlormetall und freie unterchlorige Säure bilden. Man erhält aber dennoch auf solchem Wege eine Flüssigkeit, die nach längerem Stehen chlorsaures Kali enthält; dieses Salz mufs sich folglich durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chlorkalium gebildet haben.

Um die Möglichkeit hiervon zu erproben, wurde reines Chlorkalium in frisch destillirter, wässeriger unterchloriger Säure aufgelöst und dieses Gemisch mehrere Stunden lang bis beinahe zum Siedpunkte erhitzt. Es entwickelte sich beständig Chlorgas, und die Flüssigkeit setzte beim Erkalten Krystallblättchen von chlorsaurem Kali ab. Man mufs dieses nicht als einen directen Oxydationsprocefs betrachten, denn durch Wasserstoffhyperoxyd wird keine solche Wirkung hervorgebracht, sondern als eine Zersetzung des Chlorkaliums durch Chlorsäure, welche sich aus der unterchlorigen Säure bildet.

Bei Behandlung von kohlensaurem Natron mit Chlor erhielt ich ähnliche Resultate, wie bei dem Kalisalz; nur zersetzte sich hierbei die unterchlorige Säure leichter, um Chlorsäure zu bilden.

Ich habe oben gezeigt, dafs bei Behandlung eines kohlensauren Salzes mit Chlor die unterchlorige Säure frei bleibt; diese läfst sich bei rascher Erhitzung überdestilliren und dieses giebt eine recht bequeme Darstellungsmethode der unterchlorigen Säure ab.

Zu diesem Behuf leitet man Chlor in ein Gemenge von feinvertheiltem kohlensauren Kalk mit Wasser, von dem etwa vierzig Theile genommen werden. Die Kreide löst sich unter Aufbrausen vollständig zu Chlorcalcium auf, man destillirt die unterchlorige Säure rasch ab.

Diese wässerige unterchlorige Säure läfst sich bekanntlich dadurch concentriren, dafs man das zuerst übergehende wieder destillirt u. s. w., denn je concentrirter die Lösung, desto niederer liegt der Kochpunkt.

Sie besitzt so ausgezeichnete oxydirende Eigenschaften, die bei gewöhnlicher Temperatur die der Salpetersäure weit über-

treffen, dafs sie in den Händen des Chemikers gewifs sehr nützliche Dienste leisten könnte.

Vor dem Zutritt des Lichts geschützt, läfst sie sich im ziemlich concentrirten Zustand Monate lang mit nur sehr geringer Zersetzung aufbewahren.

Ich werde jetzt noch einige Worte über eine Reihe interessanter Zersetzungen hinzufügen, die durch Chlor hervorgebracht werden, deren Verhältnisse es mir aber bis jetzt unmöglich war, näher zu studiren.

Behandelt man eine Lösung von dreibasisch phosphorsaurem Natron mit Chlor, so lange als dieses absorbirt wird, so erhält man eine stark bleichende Flüssigkeit, die bei der Destillation unterchlorige Säure übergehen läfst, während der Rückstand in der Retorte stark sauer reagirt und ein Gemenge zu seyn scheint von 1 At. phosphorsaurem Natron mit 2 At. Chlornatrium.

Dasselbe Verhalten zeigen gewöhnlich phosphorsaures Natron und zweibasisch pyrophosphorsaures Natron; nur wird diesen blofs 1 At. Basis entzogen.

Behandelt man auf gleiche Art eine Auflösung von neutralem schwefelsaurem Natron, so findet eine ähnliche Zersetzung statt, man erhält bei der Destillation unterchlorige Säure, während der Rückstand sauer reagirt, also doppeltschwefelsaures Natron enthält. Die schwefelsauren Salze folgender Basen wurden auf ähnliche Art zersetzt; sie gaben alle bei der Destillation unterchlorige Säure, während der Rückstand aus einem Gemenge von doppeltschwefelsaurem Salze mit Chlormetall bestand und wahrscheinlich auch etwas unzersetztes neutrales Salz enthielt. Alaunerdekali, Eisenoxyd, Zinkoxyd, Manganoxydul, Kupferoxyd; sogar bei schwefelsaurem Bleioxyd fand eine geringe Zersetzung Statt.

Salpetersaures Kali nahm wenig Chlor auf und gab bei der Destillation etwas weniges unterchlorige Säure; es wurde aber viel zersetzt.

Essigsaures Bleioxyd zersetzte sich in Chlorblei und Bleihyperoxyd, während die Essigsäure frei wurde.

Chromsaures Kali nahm viel Chlor auf, liefs die unterchlorige Säure übergehen, aus dem Rückstande krystallisirte chromsaures Chlorkalium.

Borax wurde von Chlor vollkommen zersetzt, es krystallisirte reine Borsäure.

Durch Cyan lassen sich ähnliche Zersetzungen hervorbringen. Behandelt man gewöhnlich phosphorsaures Natron mit Cyan, so erhält man eine zuerst gelbe, dann gelbbraune Auflösung, die bei der Destillation Blausäure giebt, während diese braune Säure zum Theil in Flocken niederfällt. Cyansäure scheint sich hierbei nicht zu bilden.

Notiz über die Natur des Cetrarins.

Bei näherer Untersuchung des Cetrarins, des bitteren Stoffs aus dem isländischen Moos, hat Dr. Schnedermann gefunden, dafs diese Substanz ein Gemenge von *drei* verschiedenen, stickstofffreien, schwer trennbaren Körpern ist.

Der eine davon, der den Namen *Cetrarsäure* erhalten mufs, weil er eine Säure und die Ursache des bitteren Geschmacks des ehemaligen Cetrarins ist, bildet sehr schöne, farblose, nadelförmige Krystalle von höchst bitterem Geschmack. Er ist nach der Formel : $C^{34} H^{16} O^{15}$ zusammengesetzt. Bei der Vereinigung mit Basen verliert er kein Wasser. Das krystallisirte, schön gelbe Ammoniaksalz ist $= 2\ NH^3 + C^{34} H^{16} O^{15}$, das Bleisalz $= 2\ \dot{P}b + C^{34} H^{16} O^{15}$.

Der zweite Körper ist eine fette Säure. Sie krystallisirt aus Alkohol in geschoben vierseitigen, atlasglänzenden Tafeln, ist leicht schmelzbar und bildet mit Basen Salze, in ihren Eigenschaften sehr ähnlich denen der andern fetten Säuren. Ihre Zusammensetzung ist $= \dot{H} + C^{29} H^{24} O^{5}$; in den Salzen ist das Wasseratom durch 1 Aeq. Base vertreten.

Der dritte Körper scheidet sich aus Alkohol in sehr undeutlichen, concentrisch gruppirten, höchst feinen Nadeln ab, er ist keine Säure und überhaupt sehr indifferent.

Die ausführliche Abhandlung über diese Untersuchung wird in einem der nächsten Hefte erscheinen. *W.*

Ausgegeben am 31. Mai 1845.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LIV. Bandes zweites Heft.

Beiträge zur Kenntnifs der gepaarten Verbindungen;

von Dr. *H. Kolbe* zu Marburg.

Die vorliegende Abhandlung enthält die Untersuchung einer Reihe von Verbindungen, welche aus der Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs mittelst Chlorgas hervorgegangen sind. Genetisch im genauen Zusammenhange stehend, bilden sie eine fortlaufende Kette, deren Glieder einen so raschen Uebergang von den einfachsten unorganischen Stoffen zu solchen Verbindungen vermitteln, welche wir ausschliefslich als der organischen Chemie angehörend zu betrachten gewohnt sind, dafs es hier, wie in wenigen anderen Fällen, unmöglich wird, zwischen Organisch und Unorganisch eine Grenze zu ziehen.

Jene Producte gehören gröfstentheils in die Klasse der sogenannten gepaarten Verbindungen und sind für die Theorie der gepaarten Säuren vielleicht nicht ganz ohne Interesse. Im Gegensatz zu den bis jetzt bekannten gepaarten organischen Säuren, welche durch Zersetzung organischer Materien von meist complicirter Zusammensetzung unter Einwirkung kräftiger Agentien und unter Verhältnissen entstanden sind, welche eine mehrfache Auslegung der Zersetzungserscheinungen gestatten, werden diejenigen, welche den Gegenstand der nachstehenden Betrachtungen ausmachen, durch Synthese aus Körpern von möglichst einfacher Zusammen-

setzung gebildet, so dafs sie uns über ihre Constitution kaum im Zweifel lassen, und können defshalb gewissermafsen als Prototypen jener Körperreihe angesehen werden.

Die Producte, welche durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Schwefelkohlenstoff erhalten werden, sind zweierlei Art, je nachdem jene beiden Körper im trocknen oder feuchten Zustande in Wechselwirkung gerathen. Das erste derselben habe ich bereits früher *) beschrieben. Ehe ich indessen zur Betrachtung der andern Producte übergehe, halte ich es für nothwendig, jene Angaben durch einige Zusätze zu vervollständigen und theilweise zu berichtigen.

Ich habe gezeigt, dafs sich aus Schwefelkohlenstoff durch Einwirkung von trocknem Chlorgas in höherer Temperatur Chlorschwefel und Kohlensuperchlorid erzeugen. Dieser Chlorkohlenstoff, durch Destillation mit Aetzkali gereinigt, bildet ein farbloses, mit Wasser nicht mischbares Liquidum von 1,56 specifischem Gewicht; er besitzt einen angenehmen ätherartigen Geruch, siedet bei 77° C und verbrennt in der Weingeistflamme unter Erzeugung salzsaurer Dämpfe.

Seine Dampfdichte ist aus folgenden Daten berechnet :

Angewandte Substanz	0,1522 Grm.
Gemessenes Dampfvolumen	38,49 Cbc.
Barometerstand	323'''
Abzuziehender Quecksilberdruck	65,4'''
Drückende Wassersäule	134'''
Temperatur	100° C.

Hieraus ergiebt sich das specifische Gewicht seines Dampfes zu 5,24, was mit dem berechneten = 5,29 nahe übereinstimmt.

Jene Verbindung wird durch wässerige Kalilösung nicht verändert; Aetzkali in Alkohol gelöst, wirkt erst nach längerer

---

*) Diese Annal. Bd. XLV S. 41.

Zeit darauf ein, indem sich Krystalle von Chlorkalium und kohlensaures Kali abscheiden. In Gasform durch ein glühendes Rohr getrieben, zerfällt sie in freies Chlór und in ein flüssiges Gemenge von Kohlensuperchlorür : C_2 Cl_3 und Kohlenchlorid : C Cl, welches mit trocknem Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt, sich fast augenblicklich in festes Kohlensuperchlorür verwandelt. Wird letzteres mit einer weingeistigen Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium destillirt, so geht unter Ausscheidung von Chlorkalium Kohlenchlorid als ein ölartiges, mit Wasser nicht mischbares Liquidum in die Vorlage über.

Obige Thatsachen stimmen so genau mit den Angaben von Regnault *) über die Eigenschaften des éther hydrochlorique de l'esprit de bois perchloruré überein, daſs die Identität beider wohl nicht in Zweifel gezogen werden kann.

Ich füge noch die Resultate neuerer Analysen hinzu, da die früheren Analysen mit einer nicht vollkommen gereinigten Substanz angestellt sind und daher nicht sehr genau mit der Rechnung übereinstimmende Zahlen gegeben haben.

0,395 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,115 Grm. Kohlensäure.

0,427 Grm. gaben 0,122 Grm. Kohlensäure.

0,224 Grm. mit kaustischem Kalk geglüht, gaben 0,835 Grm. Chlorsilber :

				Berechnet		Gefunden		
Kohlenstoff	C	75,0	—	7,8	—	7,8	—	7,9
Chlor	Cl_2	885,2	—	92,2	—	92,0		
		960,2	—	100,0	—	99,8.		

Die nämliche Veränderung, welche der Schwefelkohlenstoff durch Chlor in der Rothglühhitze erleidet, findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Statt, wenn man einige Tropfen desselben in einer trocknen Glasflasche, welche luftdicht verschlossen wer-

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. LXXI p. 374.

den kann, mit Chlorgas längere Zeit in Berührung läfst. Die geringe Menge Schwefelkohlenstoff verdunstet gewöhnlich in jenem Gase, und erst nach einigen Tagen scheiden sich Tropfen einer dunkelrothen Flüssigkeit ab, wobei das Chlor allmälig verschwindet und einen luftverdünnten Raum zurückläfst. Jenes dunkelrothe Liquidum besteht aus Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff, woraus letzterer durch Destillation mit Aetzkali abgeschieden wird. Schwefelkohlenstoff und Chlor müssen bei diesem Versuch absolut trocken seyn; denn die geringste Menge Feuchtigkeit veranlafst die Entstehung eines anderen Products, des schwefligsauren Kohlensuperchlorids, wovon sogleich weiter die Rede seyn wird.

Die Versuche, auf ähnliche Weise einen Bromkohlenstoff hervorzubringen, haben nicht das gewünschte Resultat gegeben. Schwefelkohlenstoff und Brom durch ein glühendes Rohr getrieben, destilliren unverändert über. Ist das Brom chlorhaltig, so bildet sich eine geringe Menge Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff.

Ich wende mich nun zur Betrachtung desjenigen Körpers, welcher durch Einwirkung von *feuchtem* Chlorgas auf Schwefelkohlenstoff entsteht.

Schwefligsaures Kohlensuperchlorid.

$$C\,Cl_2\,SO_2.$$

Diese merkwürdige Substanz wurde schon vor dreifsig Jahren von Berzelius und Marcet entdeckt. Sie fanden bei ihrer gemeinschaftlichen Untersuchung über den Schwefelkohlenstoff, dafs letzterer durch Behandlung mit feuchtem Chlorgas oder mit Salpetersalzsäure in einen weifsen flüchtigen, krystallinischen Körper *) übergehe, welchen sie damals als Doppelverbindung von Chlorkohlenoxyd mit chlorunterschwefliger Säure

*) Gilbert's Annalen Bd. XLVIII S. 161 ff.

betrachteten. Die chemischen Eigenschaften desselben, namentlich sein Verhalten gegen die Alkalien und gegen reducirende Substanzen, haben mir im Verlauf dieser Untersuchung eine Ansicht über die rationelle Zusammensetzung desselben aufgedrängt, welche ich schon bei Gmelin*) ausgesprochen finde, und welche mit allen beobachteten Zersetzungserscheinungen in so vollkommener Harmonie steht, dafs ich sie den nachfolgenden Betrachtungen ausschliefslich zum Grunde lege.

Jene Substanz scheint nämlich eine gepaarte Verbindung von schwefliger Säure mit Kohlensuperchlorid zu seyn; ihre rationelle Zusammensetzung wird durch die Formel : $C\,Cl_2\ S\,O_2$ ausgedrückt.

Diese Vorstellung giebt zugleich von der Entstehung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids eine sehr einfache und befriedigende Erklärung. Chlor und Schwefelkohlenstoff vereinigen sich unmittelbar, indem Kohlensuperchlorid und Chlorschwefel entstehen. Bei Gegenwart von Wasser wird letzterer augenblicklich zersetzt, und die schweflige Säure, welche daraus hervorgeht, hat Gelegenheit, sich im Entstehungsmomente mit dem im statu nascenti befindlichen Kohlensuperchlorid zu verbinden:

$$\left.\begin{matrix} C\,S_2 \\ Cl_4 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} C\,Cl_2 \\ 2\,S\,Cl \end{matrix}\right. + 2\,H\,O = \left\{\begin{matrix} C\,Cl_2\,S\,O_2 \\ 2\,H\,Cl \\ S. \end{matrix}\right.$$

Kohlensuperchlorid und schweflige Säure, direct zusammengebracht, vereinigen sich nicht.

Das schwefligsaure Kohlensuperchlorid **) ist ein weifser, flüchtiger krystallinischer Körper, in Wasser und Säuren unauflöslich, löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, und wird aus der weingeistigen Auflösung durch Wasser unverändert

*) Handbuch der Chemie I Seite 755.

**) Berzelius Lehrbuch, 5te Aufl. I S. 622.

niedergeschlagen. Es fängt bei 135° an zu schmelzen, siedet bei 170° C. und kann sowohl für sich, als mit Wasser destillirt werden. Diese Substanz besitzt einen so characteristischen durchdringenden Geruch, dafs sie dadurch überall, selbst in den kleinsten Mengen, zu erkennen ist; sie verursacht ein heftiges Thränen der Augen und, in gröfserer Menge eingeathmet, ein unerträgliches Kratzen im Schlunde, ohne übrigens der Gesundheit nachtheilig zu seyn. Eine frisch bereitete Auflösung in Alkohol wird durch Silbersolution nur wenig getrübt; erst nach längerer Zeit erfolgt eine Fällung von Chlorsilber, welche in dem Mafse zunimmt, als die Flüssigkeit der Luft ausgesetzt bleibt.

Die trockne Verbindung reagirt nicht auf Lackmus, angefeuchtet röthet sie es sogleich in Folge einer partiellen Zersetzung. Sie besitzt im Aeufsern grofse Aehnlichkeit mit dem Kampfer, und sublimirt wie jener in verschlossenen Gefäfsen an den Wänden in kleinen, farblosen, durchsichtigen, demantglänzenden, rhombischen Tafeln. Der kleinere Basiswinkel kommt dem Winkel von 60° so nahe, dafs durch Abstumpfung der beiden gegenüberliegenden scharfen Seitenkanten eine beinahe reguläre sechsseitige Säule entsteht. Beide Formen erhält man sehr deutlich ausgebildet, wenn jener Körper in einer evacuirten und darauf hermetisch verschlossenen Glasröhre durch die Wärme der Hand langsam sublimirt. Die sechsseitigen Tafeln finden sich in der Regel der erwärmten Stelle zunächst; weiter entfernt, wo die rhombischen Säulen vorkommen, habe ich sie nie beobachtet.

Die Krystalle sind im feuchten Zustande weifs, undurchsichtig, und bilden gleich den Eisblumen gefrorner Fensterscheiben, blumenartige Verzweigungen, welche keine bestimmte Krystallform mehr erkennen lassen.

Die Analyse hat folgende, mit der von Berzelius gefundenen Zusammensetzung übereinstimmende Resultate gegeben.

0,950 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,186 Grm. Kohlensäure *).

1,108 Grm. gaben 0,224 Grm. Kohlensäure.

0,307 Grm. mit kaustischem Kalk geglüht, gaben 0,810 Grm. Chlorsilber.

0,197 Grm. gaben 0,508 Grm. Chlorsilber und 0,010 Grm. metallisches Silber.

0,651 Grm. mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geglüht, gaben 0,702 Grm. schwefelsauren Baryt.

			Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	C	75,0	5,5	5,5	5,3
Chlor	Cl_2	885,2	65,0	65,1	65,1
Schwefel	S	201,1	14,8	14,9	
Sauerstoff	O_2	200,0	14,7	14,5	
		1361,3	100,0	100,0.	

Das specifische Gewicht seines Dampfes ist aus folgenden Daten berechnet:

Gewicht des Ballons mit Luft	22,568 Grm.
Gewicht des Ballons mit Dampf	23,027 »
Barometerstand	330'''
Temperatur der Luft	+ 5° C.
Temperatur des Bades beim Zuschmelzen	210° C.
Capacität des Ballons	112 Cbc.
Gewicht 1 Litres Dampf	9,661 Grm.
Specifisches Gewicht desselben	7,43.
Berechnetes specifisches Gewicht	7,51.

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ Vol. } C\,Cl_2 & = 5{,}29 \\ 1 \text{ » } S\,O_2 & = 2{,}22 \\ \hline 1 \text{ Vol. } C\,Cl_2\,S\,O_2 & = 7{,}51. \end{array}$$

*) Bei allen Verbrennungen der schwefelhaltigen Verbindungen mit Kupferoxyd war vor dem Kaliapparat ein Röhrchen mit Bleisuperoxyd eingeschaltet.

Das schwefligsaure Kohlensuperchlorid weicht durch jenes Condensationsverhältnifs von dem auf gleiche Weise zusammengesetzten kohlensauren Kohlensuperchlorid (Chlorkohlenoxyd) ab, worin Kohlensäure und Kohlensuperchlorid ohne Condensation verbunden sind.

Was seine Darstellung betrifft, so erhält man es auf folgendem Wege in reichlicher Menge : eine geräumige, etwa sechs Litre fassende Glasflasche mit eingeriebenem Glasstopfen wird mit einer Chlormischung von Braunstein und Salzsäure zur Hälfte gefüllt, darauf Schwefelkohlenstoff (etwa 50 Gramme) hinzugefügt und die Flasche rasch verschlossen. Diefs Gemenge wird anfangs an einem kühlen Orte einige Tage sich überlassen und später unter wiederholtem Umschütteln noch mehrere Tage lang einer Temperatur von 30° C. (im Sommer am besten dem directen Sonnenlichte) ausgesetzt, bis der gröfste Theil des Schwefelkohlenstoffs in die neue Verbindung umgewandelt ist. Durch einen Zusatz von 100 bis 200 Grammen roher käuflicher Salpetersäure zu obiger Mischung wird die Zersetzung bedeutend befördert. Das Zerspringen des Gefäfses durch den inneren Druck ist nicht zu befürchten, wenn von Zeit zu Zeit der Stopfen gelüftet wird.

Der ganze Inhalt der Flasche wird nachher in einen grofsen Glaskolben übergefüllt und aus dem Oelbade destillirt, während man die flüchtigen Producte durch einen Liebig'schen Kühlapparat mit weitem, am unteren Ende nicht umgebogenen Glasrohr condensirt. Zuerst geht unzersetzter Schwefelkohlenstoff, gemengt mit einer übelriechenden gelblichen Flüssigkeit in die Vorlage über; Chlorgas entweicht wenig oder gar nicht. Darauf destillirt schwefligsaures Kohlensuperchlorid, welches in dem Kühlrohr condensirt wird und nach beendeter Destillation von den Wänden desselben durch gelindes Stofsen leicht abgelöst werden kann. Fünfzig Gramme Schwefelkohlenstoff geben mehr als das doppelte Gewicht des neuen Products.

Schwefligsaures Kohlensuperchlorid verträgt eine ziemlich hohe Temperatur; erst in dunkler Rothglühhitze, wenn man seine Dämpfe durch ein glühendes Glasrohr treibt, wird es in seine Bestandtheile zerlegt. Kohlenchlorid destillirt in die Vorlage über, während Chlor und schweflige Säure gasförmig entweichen:

$$C\,Cl_2\,S\,O_2 \left\{ \begin{array}{l} C\,Cl \\ Cl \\ S\,O_2. \end{array} \right.$$

Mit einem grofsen Ueberschufs concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt es in schweflige Säure, Salzsäure und Chlorkohlenoxydgas:

$$\left. \begin{array}{l} 2\,C\,Cl_2\,S\,O_2 \\ 2\,H\,O\;\;S\,O_3 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} C\,Cl_2\,C\,O_2 \\ 2\,S\,O_2 \\ 2\,H\,Cl \\ 2\,S\,O_3. \end{array} \right.$$

Eine ähnliche langsame Zersetzung in Salzsäure, schweflige Säure, Schwefelsäure und Kohlensäure, erleidet es in Berührung mit Wasser bei Gegenwart von atmosphärischer Luft.

Ueber sein Verhalten gegen kaustische Alkalien wird weiter unten die Rede seyn.

Schwefligsaures Kohlenchlorid

$$C\,Cl\,S\,O_2.$$

Wenn man durch eine weingeistige Auflösung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids einen Strom schwefliger Säure leitet, so tritt alsbald ein Punkt ein, wo durch Wasser keine Fällung mehr hervorgebracht wird. Die Flüssigkeit enthält dann aufser freier schwefliger Säure, welche durch Erwärmen ausgetrieben werden kann, Salzsäure, Schwefelsäure und die neue Verbindung, das schwefligsaure Kohlenchlorid. Die nämlichen Producte entstehen, wenn man schwefligsaures Kohlensuperchlorid mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser anhaltend digerirt; die Auflösung geht indessen nur langsam von Statten.

Das schwefligsaure Kohlenchlorid ist eine so leicht veränderliche Verbindung, daſs alle Versuche, sie zu isoliren und von den beigemengten Säuren zu befreien, fruchtlos blieben. Seine Zusammensetzung konnte daher nicht durch die Analyse ermittelt werden; aber die Verhältnisse, unter denen seine Bildung vor sich geht, und seine Zersetzungsproducte geben darüber so genügenden Aufschluſs, daſs ich nicht anstehe, die Formel: $C\,Cl\,S\,O_2$ als den wahren Ausdruck seiner Zusammensetzung zu betrachten. Es unterscheidet sich demnach von der vorigen Verbindung durch 1 Aeq. Chlor, welches es weniger enthält.

Nachstehendes Schema erklärt die obige Zersetzung:

$$\left.\begin{array}{r} C\,Cl_2\,S\,O_2 \\ S\,O_2 \\ HO \end{array}\right\} \begin{array}{l} C\,Cl\,S\,O_2 \\ S\,O_3 \\ H\,Cl. \end{array}$$

Die wässerige oder weingeistige Auflösung des schwefligsauren Kohlenchlorids ist farb- und geruchlos, und kann nicht durch Abdampfen an der Luft concentrirt werden. Es hat zum Sauerstoff eine groſse Verwandtschaft und wird davon zu Chlorkohlenoxyd und theilweise zu Schwefelsäure oxydirt. Eine verhältniſsmäſsig geringe Menge der wässerigen Lösung auf eine ebene Fläche ausgegossen, so daſs sie der Luft eine möglichst groſse Oberfläche darbietet, erfüllt einen groſsen geschlossenen Raum dergestalt mit den erstickenden Dämpfen von Chlorkohlenoxyd und schwefliger Säure, daſs man nur mit den gröſsten Beschwerden darin zu respiriren vermag.

Ohne sich mit den Basen vereinigen zu können, zeigt das schwefligsaure Kohlenchlorid eine saure Reaction, welche selbst beim Kochen mit Bleioxyd nicht verschwindet. Seine wässerige Auflösung wird durch Chlorgas gefällt, indem sich regenerirtes schwefligsaures Kohlensuperchlorid als ein weiſser copiöser Niederschlag abscheidet:

$$\left.\begin{array}{r} C\,Cl\,S\,O_2 \\ Cl \end{array}\right\} C\,Cl_2\,S\,O_2.$$

Brom erzeugt einen ähnlichen Niederschlag einer chlor- und bromhaltigen Verbindung, welche ich bis jetzt nicht genauer untersucht habe. Jod bringt keine Fällung hervor.

Es wird durch Aetzkali beim Kochen zersetzt; das Product ist ein Salz mit folgender Zusammensetzung: $KO + C_2\,\overline{H}\,\overline{Cl}_2\,S_2\,O_5$, welches ich weiter unten beschreiben werde. Seine Entstehung wird durch nachfolgendes Schema erklärt:

$$\left.\begin{array}{r} 2\;C\;\overline{Cl}\;S\;O_2 \\ KO \\ \overline{H}O \end{array}\right\}\; KO + C_2\;\overline{H}\;\overline{Cl}_2\;S_2\;O_5.$$

Es ist insbesondere diefs Verhalten gegen die Alkalien und gegen Chlorgas, welches mit Rücksichtnahme auf seine Darstellung die obige Ansicht über die Zusammensetzung des schwefligsauren Kohlenchlorids rechtfertigt und unterstüzt; in so fern wenigstens keine andere Ansicht mit jenen Thatsachen in so vollkommene Uebereinstimmung zu bringen ist.

Schwefligsaures Kohlensuperchlorid in Alkohol gelöst, wird ebenfalls durch Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel reducirt:

$$\left.\begin{array}{r} C\;\overline{Cl}_2\;S\;O_2 \\ \overline{H}\;S \end{array}\right\}\;\begin{array}{l} C\;\overline{Cl}\;S\;O_2 \\ \overline{H}\;\overline{Cl} \\ S. \end{array}$$

Zinnchlorür löst jenen Körper in grofser Menge und unter bedeutender Wärmeentwickelung auf; die Producte sind schwefligsaures Kohlenchlorid und Zinnchlorid:

$$\left.\begin{array}{r} C\;\overline{Cl}_2\;S\;O_2 \\ Sn\;\overline{Cl} \end{array}\right|\;\begin{array}{l} C\;\overline{Cl}\;S\;O_2 \\ Sn\;\overline{Cl}_2. \end{array}$$

Die nämliche Reduction bringt Wasserstoff hervor, wo er im statu nascenti mit aufgelöstem schwefligsauren Kohlensuperchlorid in Berührung kommt; z. B. wenn Eisen oder Zink mit einer angesäuerten Lösung jener Verbindung in möglichst verdünntem Alkohol digerirt wird; oder wenn man die nämliche

Flüssigkeit durch den galvanischen Strom zersetzt *). Der dabei freiwerdende Wasserstoff hat immer einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch.

Die so eben abgehandelten Verbindungen geben zur Bildung einer Reihe von Säuren Veranlassung, welche sehr geeignet sind, den chemischen Werth des Paarlings in Bezug auf die gepaarte Säure in ein klares Licht zu stellen. Wir sehen darin die Unterschwefelsäure durch Paarung mit ganz indifferenten Körpern einen Grad von Beständigkeit und Vereinigungskraft erlangen, welche sie den stärksten unorganischen Säuren an die Seite zu setzen uns berechtigt. Während die Unterschwefelsäure für sich so leicht in Schwefelsäure übergeht und schon unter 100° zersetzt wird, verträgt sie in Verbindung mit jenen Paarlingen eine Temperatur, welche meist 140° überschreitet und ist auf nassem Wege durch keines auch der kräftigsten Oxydationsmittel zu oxydiren.

Diese gepaarten Säuren zeigen ferner darin ein merkwürdiges Verhalten, dafs in dem Paarling ein Austausch der Elemente, nämlich des Chlors gegen Wasserstoff vor sich geht, wobei die Unterschwefelsäure weder ihren sauren Charakter verliert, noch ihre Sättigungscapacität ändert. Sie schliefsen sich in dieser Hinsicht eng an die Chloressigsäure und Essigsäure, und leiten auf eine Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen, welche vielleicht auch auf viele andere organische Säuren Anwendung findet.

---

*) Um zu verhüten, dafs die Verbindung durch den an der Anode ausgeschiedenen Sauerstoff oxydirt wird, mufs die Anode ein leicht oxydirbares Metall seyn. Ich habe mich amalgamirter Zinkplatten bedient.

Chlorkohlenunterschwefelsäure

$$H\,O + C_2\,Cl_3\,S_2\,O_5.$$

Diese Säure wird in Verbindung mit Kali erhalten, wenn man schwefligsaures Kohlensuperchlorid mit Kalilauge übergiefst und bei gelinder Wärme bis zur vollständigen Neutralisation derselben digerirt. Das überschüssige schwefligsaure Kohlensuperchlorid läfst sich durch Destillation entfernen. Die farb- und geruchlose Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt, bis sich eine Salzhaut auf der Oberfläche zu zeigen beginnt. Beim Erkalten krystallisirt chlorkohlenunterschwefelsaures Kali in dünnen durchsichtigen Tafeln. Die Mutterlauge enthält viel Chlorkalium nebst einer geringen Menge schwefelsauren Kalis. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist jenes Salz meist vollkommen rein. Die Krystalle enthalten zwei Atome Wasser, welches sie schon durch Verwittern an der Luft verlieren. Bei 100° C. oder im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet sind sie wasserfrei.

Die Analyse des wasserfreien Salzes hat folgende Zahlen gegeben:

0,836 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,150 Grm. Kohlensäure.

0,246 Grm. gaben 0,0445 Grm. Kohlensäure.

0,830 „ „ 0,1485 „ „

0,472 Grm. mit Aetzkalk geglüht, gaben 0,856 Grm. Chlorsilber.

0,587 Grm. durch Glühen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali zersetzt, gaben 0,564 Grm. schwefelsauren Baryt.

1,102 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,315 Grm. Chlorkalium.

0,928 Grm. mit Schwefelsäure geglüht, gaben 0,339 Grm. schwefelsaures Kali.

Hieraus wird folgende Zusammensetzung berechnet : $KO + C_2\ Cl_3\ S_2\ O_5$.

			ber.	gefunden		
Kohlenstoff	C_2	150,0	5,1	4,9	4,9	4,9
Chlor	Cl_3	1327,8	44,6	44,7	—	
Schwefel	S_2	402,3	13,5	13,2	—	
Sauerstoff	O_5	500,0	17,0	17,4	—	
Kali	KO	589,9	19,8	19,8	19,7	
		2969,0	100,0	100,0.		

1,171 Grm. des krystallisirten lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen bis 100° C. 0,084 Grm. Wasser, d. i. 7,1 pC. Die Formel $KO + C_2\ Cl_3\ S_2\ O_5 + 2$ aq. erfordert 7,0 pC.

Das chlorkohlenunterschwefelsaure Kali ist in Wasser und Alkokol auflöslich und besitzt einen herben widerlichen Geschmack. Es verträgt ohne Zersetzung eine Temperatur von beinahe 300°C. Stärker erhitzt zerfällt es gerade auf in schweflige Säure und Chlorkohlenoxydgas, welche zu gleichen Volumen entweichen, und reines schwefelsäurefreies Chlorkalium bleibt zurück.

$$KO + C_2\ Cl_3\ S_2\ O_5 \left\{ \begin{array}{l} CCl_2\ CO_2 \\ 2\ SO_2 \\ KCl. \end{array} \right.$$

Da bei der Zersetzung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids mittelst Aetzkali aufser obigem Salze nur Chlorkalium gebildet wird, so ist sie nach folgendem Schema leicht zu erklären :

$$\left. \begin{array}{l} 2\ CCl_2\ SO_2 \\ 2\ KO \end{array} \right| \begin{array}{l} KO + C_2\ Cl_3\ S_2\ O_5 \\ KCl. \end{array}$$

Die gröfsere oder geringere Menge schwefelsaures Kali, welche sich stets in der Mutterlauge findet, rührt von der Schwefelsäure her, welche schon vor dem Vermischen mit Aetzkali in dem feuchten schwefligsauren Kohlensuperchlorid durch Oxydation an der Luft gebildet war.

Die freie *Chlorkohlenunterschwefelsäure* : $HO + C_2\ Cl_3\ S_2\ O_5$

+ 2 aq. erhält man am leichtesten aus dem Barytsalze durch Fällen mit Schwefelsäure. Die im Ueberschufs hinzugesetzte Schwefelsäure kann durch kohlensaures Bleioxyd, und das aufgelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Sie krystallisirt beim Abdampfen der sauren Auflösung in kleinen farblosen Prismen, welche nach völligem Eintrocknen im Vacuum über Schwefelsäure eine weifse undurchsichtige, an der Luft äufserst zerfliefsliche, feste, geruchlose Masse bilden. Es ist schwierig, sie vollkommen zu trocknen, weil sie beim Festwerden immer flüssige Theile von der Mutterlauge umschliefst. Man mufs die Stücke defshalb zu wiederholten Malen rasch zerkleinern und wieder entwässern.

Die analysirte Substanz ist aufserdem noch mehrere Stunden lang in einem trocknen Luftstrome bei 100° getrocknet; dennoch habe ich einen Ueberschufs an Wasser erhalten.

0,795 Grm. gaben 0,155 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser.

0,937 Grm. gaben 0,179 Grm. Kohlensäure und 0,126 Grm. Wasser.

1,102 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geglüht gaben 1,208 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,945 Grm. mit Aetzkalk geglüht gaben 1,832 Grm. Chlorsilber und 0,012 Grm. metall. Silber.

Aus jenen Zahlen wird folgende Zusammensetzung berechnet:

			ber.	gefunden.	
Kohlenstoff	C_2	150,0	5,5	5,3	5,2
Chlor	Cl_3	1327,8	48,8	48,2	—
Schwefel	S_2	402,3	14,8	15,0	—
Sauerstoff	O_5	500,0	18,5	17,6	—
Wasser	3HO	337,5	12,4	13,9	13,6
		2717,6	100,0	100,0.	

Die feste Chlorkohlenunterschwefelsäure schmilzt bei etwa

130° C. in ihrem Krystallwasser, und fängt über 160° C. an zu sieden, indem sie sich theilweise verflüchtigt; aber gröfstentheils wird sie bei dieser Temperatur in Salzsäure, schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd zersetzt. Sie verträgt anhaltendes Kochen mit rauchender Salpetersäure, Salpetersalzsäure oder Chromsäure, ohne verändert zu werden, und treibt alle flüchtigeren unorganischen Säuren, selbst die Salzsäure vollständig aus ihren Verbindungen aus. Ihre Salze sind in Wasser und Alkohol löslich und besitzen meist einen herben metallischen Geschmack. Sie werden beim Glühen dem Kalisalze analog zersetzt.

Chlorkohlenunterschwefelsaures Aethyloxyd scheint nicht zu existiren, wenigstens sind alle Versuche, diesen Aether hervorzubringen, erfolglos geblieben.

Die freie Säure löst Zink leicht und ohne Gasentwicklung auf. Das Product ist nicht chlorkohlenunterschwefelsaures Zinkoxyd, sondern enthält eine neue Säure, worauf ich nachher zurückkomme.

Die unverkennbare Analogie, welche zwischen der Chloressigsäure und Chlorkohlenunterschwefelsäure Statt findet:

$HO + C_2\,Gl_3\,C_2\,O_3$ Chloressigsäure

$HO + C_2\,Gl_3\,S_2\,O_5$ Chlorkohlenunterschwefelsäure

läfst vermuthen, dafs letztere durch Kochen mit überschüssigem Kali oder Ammoniak in Schwefelsäure und Formylsuperchlorid zerfalle. Der Versuch hat diese Voraussetzung nicht bestätigt; denn die Säure bleibt unverändert. Daraus scheint hervorzugehen, dafs die Unterschwefelsäure das Kohlensuperchlorür in weit innigerer Verbindung enthält, als die Oxalsäure in der Chloressigsäure.

Das *Natronsalz* wird wie das Kalisalz durch Auflösen von schwefligsaurem Kohlensuperchlorid in Aetznatron erhalten. Es ist im Wasser viel löslicher als jenes, und krystallisirt in dünnen rhombischen Tafeln, welche an der Luft leicht verwittern.

Das *Ammoniaksalz*, durch Neutralisation der freien Säure

mit Ammoniak dargestellt, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in grofsen regelmäfsigen Prismen, welche luftbeständig sind. In höherer Temperatur wird es in Salmiak, schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd zerlegt.

Das *Barytsalz* entsteht, wenn Barytwasser mit schwefligsaurem Kohlensuperchlorid bis zur Sättigung digerirt wird. Dabe scheidet sich zuweilen eine nicht unbedeutende Menge schwefelsauren Baryts aus, dessen Erzeugung eine gleiche Ursache hat, wie die bei der Einwirkung von Kali auf schwefligsaures Kohlensuperchlorid beobachtete Bildung von schwefelsaurem Kali. Die abfiltrirte neutrale Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit kochendem absoluten Alkohol ausgezogen. Nachdem der gröfste Theil des Alkohols wieder abdestillirt ist, schiefst das Salz in kleinen farblosen Krystallblättchen an. In gröfsern Tafeln erhält man es beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Auflösung. Die analysirte Verbindung war zweimal aus Alkohol krystallisirt und frei von Chlorbarium. Sie enthält bei 100° noch 1 Atom Krystallwasser, verliert dasselbe aber schon beim Erhitzen bis 150° C., ohne dabei eine weitere Veränderung zu erleiden.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung hat folgende Zahlen gegeben :

1,155 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,397 Grm. Chlorbarium.

0,939 Grm. gaben 0,153 Grm. Kohlensäure und 0,034 Grm. Wasser.

1,102 Grm. gaben 0,175 Grm. Kohlensäure und 0,039 Grm. Wasser.

0,789 Grm. verloren bis 150° erhitzt 0,024 Grm. Wasser.

0,421 Grm. mit Aetzkalk geglüht gaben 0,661 Grm. Chlorsilber.

Diesen Zahlen entspricht die Formel: $BaO + C_2 Cl_3 S_2 O_5 + aq$.

			ber.	gefunden		
Kohlenstoff	C_2	150,0	4,3	4,3	4,4	—
Chlor	Cl_3	1327,8	38,5	38,7	—	—
Schwefel	S_2	402,3	11,7	—	—	—
Sauerstoff	O_5	500,0	14,5	—	—	—
Baryt	BaO	956,9	27,7	27,7	—	—
Wasser	HO	112,5	3,3	3,6	3,5	3,0
		3449,5	100,0.			

Die übrigen Salze der Chlorkohlenunterschwefelsäure sind durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensauren Basen dargestellt.

Das *Silbersalz* krystallisirt leicht in klaren farblosen Prismen, wenn man die concentrirte Auflösung bei Ausschlufs des Lichtes im Vacuum über Schwefelsäure verdampft. Sie zeigt eine saure Reaction, hat einen süfslichen metallischen Geschmack und wird durch Kochen oder am Lichte geschwärzt. Die trockne Verbindung erhält sich im direkten Sonnenlichte längere Zeit ungefärbt. Die Krystalle enthalten zwei Atome Krystallwasser, sie sind bei 100° getrocknet wasserfrei.

Ich habe das lufttrockne wasserhaltige Salz analysirt, und folgende Resultate erhalten:

1,037 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,460 Grm. Chlorsilber.

1,252 Grm. gaben 0,169 Grm. Kohlensäure und 0,075 Grm. Wasser.

1,325 Grm. gaben 0,175 Grm. Kohlensäure und 0,077 Grm. Wasser.

0,858 Grm. verloren bei 100° C. 0,048 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich die Zusammensetzung: $AgO + C_2 Cl_3 S_2 O_5 + 2 aq$.

			ber.	gefunden		
Kohlenstoff	C_2	150,0	3,7	3,7	3,4	—
Chlor	Cl_3	1327,8	32,7	—	—	—
Schwefel	S_2	402,3	9,9	—	—	—
Sauerstoff	O_5	500,0	12,4	—	—	—
Silberoxyd	AgO	1451,6	35,8	35,9	—	—
Wasser	2 HO	225,0	5,5	5,9	5,8	5,6
		4056,7	100,0.			

Das *Bleisalz* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in breiten Tafeln mit 2 At. Krystallwasser, welche es bei 100° verliert. Ueber 150° erhitzt fängt es an zersetzt zu werden. Es besitzt einen süfsen herben Geschmack und röthet Lackmus.

Die Analyse der luftrocknen Substanz gab nachstehende Zahlen.

0,761 Grm. gaben 0,095 Grm. Kohlensäure (die Wasserbestimmung ging verloren).

0,690 Grm. gaben 0,093 Grm. Kohlensäure und 0,0445 Grm. Wasser.

0,567 Grm. mit Schwefelsäure geglüht gaben 0,271 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

1,1765 Grm. verloren bei 100° C. 0,068 Grm. Wasser.

Daraus berechnet sich die Formel: $PbO + C_2 Cl_3 S_2 O_5 + 2 aq$.

			ber.	gefunden	
Kohlenstoff	C_2	150,0	3,7	3,4	3,7
Chlor	Cl_3	1327,8	33,2	—	—
Schwefel	S_2	402,3	10,0	—	—
Sauerstoff	O_5	500,0	12,5	—	—
Bleioxyd	PbO	1394,5	35,0	35,1	—
Wasser	2 HO	225,0	5,6	5,8	6,4
		3997,6	100,0.		

Ein basisches Bleisalz wird durch Kochen der neutralen Verbindung mit Bleioxyd erhalten. Es zeigt eine schwach

alkalische Reaction, und bildet im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft eine amorphe Salzmasse. Die Auflösung wird an der Luft getrübt, indem sich kohlensaures Bleioxyd ausscheidet.

Das *Kupfersalz* : $CuO + C_2\,Cl_3\,S_2\,O_5 + 5\,aq.$ krystallisirt in luftbeständigen blauen Tafeln, welche bei 180° zwei Atome Krystallwasser verlieren. Drei andere Wasseratome können erst in höherer Temperatur ausgetrieben werden, wobei das Salz selbst eine Zersetzung erleidet.

Chlorformylunterschwefelsäure :

$$HO + C_2\,H\,Cl_2\,S_2\,O_5.$$

Ich habe bereits erwähnt, dafs metallisches Zink sich in Chlorkohlenunterschwefelsäure ohne Wasserstoffgasentwicklung auflöst. Dabei entsteht Chlorzink und eine wasserstoffhaltige Säure, welche ich Chlorformylunterschwefelsäure nenne, da sie als Paarling Formylsuperchlorür enthält. Die Formel der hypothetischen wasserfreien Säure : $C_2\,H\,Cl_2\,S_2\,O_5$, giebt von jener Zersetzung eine einfache Erklärung; zwei Atome Zink und ein Atom wasserhaltiger Chlorkohlenunterschwefelsäure bilden ein Atom Chlorzink und ein Atom chlorformylunterschwefelsaures Zinkoxyd.

$$\begin{array}{l} 2\,Zn \\ HO + C_2\,Cl_3\,S_2\,O_5 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} ZnO + C_2\,H\,Cl_2\,S_2\,O_5 \\ ZnCl. \end{array} \right.$$

Wird die Auflösung des schwach sauer reagirenden Zinksalzes kochend mit kohlensaurem Kali gefällt, die filtrirte Lösung zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit kochendem Alkohol von 96° ausgezogen, so krystallisirt beim Erkalten der heifs filtrirten gesättigten Lösung chlorformylunterschwefelsaures Kali in kleinen perlmutterglänzenden Schüppchen.

Das nämliche Salz erhält man leichter aus schwefligsaurem Kohlenchlorid durch Kochen mit Aetzkali, wobei letzteres sogleich die Eigenschaft, durch Chlor gefällt zu werden, verliert. Das überschüssige Kali wird durch Kohlensäure neutralisirt, und das

neue Kalisalz wie oben getrennt. Da das schwefligsaure Kohlenchlorid, wie man es auch darstellen mag, immer mit Salzsäure gemengt ist, so scheidet sich mit dem aus Alkohol krystallisirenden chlorformylunterschwefelsauren Kali stets etwas Chlorkalium aus. Es mufs daher einige Male umkrystallisirt werden, bis die Auflösung nicht mehr durch Silber getrübt wird.

Es ist, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wasserfrei. Die Analyse hat folgende Resultate gegeben :

0,544 Grm. hinterliefsen beim Glühen mit Schwefelsäure 0,238 Grm. schwefelsaures Kali.

0,637 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,242 Grm. durch Kohle schwach gefärbtes Chlorkalium.

0,8425 Grm. gaben 0,185 Grm. Kohlensäure und 0,0455 Grm. Wasser.

0,8733 Grm. gaben 0,180 Grm. Kohlensäure und 0,044 Grm. Wasser.

0,449 Grm. mit Aetzkalk geglüht gaben 0,622 Grm. Chlorsilber und 0,012 Grm. metallisches Silber.

0,425 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geglüht gaben 0,498 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

$$KO + C_2\ H\ Cl_2\ S_2\ O_5.$$

			ber.	gefunden	
Kohlenstoff	C_2	150,0	5,9	5,6	6,0
Wasserstoff	H	12,5	0,5	0,6	0,5
Chlor	Cl_2	885,2	34,8	35,0	—
Schwefel	S_2	402,3	15,8	16,0	—
Sauerstoff	O_5	500,0	19,8	—	—
Kali	KO	589,9	23,2	23,6	24,0
		2539,9	100,0.		

Das chlorformylunterschwefelsaure Kali ist in Wasser und kochendem Alkohol löslich, in kaltem absoluten Alkohol fast unlöslich; es ist luftbeständig, reagirt neutral, und besitzt einen

schwach salzigen Geschmack. Es verträgt ohne Zersetzung eine Temperatur von 250° C. Stärker erhitzt zerfällt es in schweflige Säure, Salzsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd, und hinterläfst durch Kohle schwach gefärbtes Chlorkalium.

$$KO + C_2\ H\ Cl_2\ S_2\ O_5 = \begin{cases} K\ Cl \\ 2\ SO_2 \\ H\ Cl \\ C\ O_2 \\ C. \end{cases}$$

Die Bildung jenes Salzes aus schwefligsaurem Kohlenchlorid unter dem Einflusse von Aetzkali beruht auf der Assimilation der Elemente von 1 At. Wasser :

$$\left.\begin{matrix} 2\ C\ Cl\ S\ O_2 \\ KO \\ HO \end{matrix}\right\} KO + C_2\ H\ Cl_2\ S_2\ O_5.$$

Wasserhaltige Chlorformylunterschwefelsäure :

$$HO + C_2\ H\ Cl_2\ S_2\ O_5 + x\ aq.$$

erhält man durch Fällen der weingeistigen Auflösung des Kalisalzes mit Schwefelsäure. Die filtrirte saure Flüssigkeit wird so weit abgedampft, als sie es ohne Zersetzung verträgt, oder wenn jenes Chlorkalium beigemengt enthielt, bis die Salzsäure vollständig ausgetrieben ist. Das zurückbleibende meist gefärbte saure Liquidum wird mit Wasser verdünnt, die Schwefelsäure durch Barytwasser genau ausgefällt, und die filtrirte Säure zum möglichst kleinen Volumen eingedampft. Kochender Aether zieht aus der dickflüssigen sauren Masse die Chlorformylunterschwefelsäure mit Hinterlassung der etwa beigemengten Salze aus. Sie bildet nach dem Verdunsten des Aethers eine stark saure gefärbte Flüssigkeit, welche durch Schwefelblei, indem man Bleioxyd darin auflöst und durch Schwefelwasserstoff fällt, entfärbt wird. Sie krystallisirt im Vacuum über Schwefelsäure in kleinen farblosen Prismen, welche an der Luft zerfliefsen, und bei dieser Eigenschaft so schwierig von der Mutterlauge zu trennen sind,

dafs ich die Analyse mit der geringen Menge Substanz, welche mir zu Gebote stand, nicht habe ausführen können.

Die krystallisirte Säure schmilzt in der Wärme und stöfst an der Luft erhitzt dicke weifse saure Dämpfe aus, unter Ausscheidung von Kohle. Sie steht in ihren Eigenschaften der Chlorkohlenunterschwefelsäure sehr nahe; sie ist eben so wenig auf nassem Wege zu oxydiren, verträgt eine Temperatur von 140° C., zersetzt die auflöslichen Chlormetalle und bildet in Wasser lösliche Salze.

Das *Silbersalz*, durch Neutralisation der freien Saure mit kohlensaurem Silberoxyd dargestellt, ist in der Auflösung gegen Licht und Wärme äufserst empfindlich, und kann nur im Vacuum über Schwefelsäure und bei vollständigem Ausschlufs des Lichtes abgedampft und einiger Maafsen farblos in kleinen durchsichtigen Krystallen erhalten werden. Es ist, im Wasserbade oder im Vacuum getrocknet, wasserfrei. Bis 150° C. erhitzt wird es nicht verändert; in höherer Temperatur zersetzt es sich wie das Kalisalz.

1,121 Grm. gaben 0,188 Grm. Kohlensäure und 0,054 Grm. Wasser.

0,901 Grm. gaben 0,151 Grm. Kohlensäure und 0,042 Grm. Wasser.

0,996 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,520 Grm. Chlorsilber.

Diese Zahlen entsprechen der Formel: $AgO + C_2\,H\,Cl_2\,S_2\,O_5$.

			ber.	gefunden	
Kohlenstoff	C_2	150,0	4,4	4,5	4,5
Wasserstoff	H	12,5	0,4	0,5	0,5
Chlor	Cl_2	885,2	26,0	—	—
Schwefel	S_2	402,3	11,8	—	—
Sauerstoff	O_5	500,0	14,7	—	—
Silberoxyd	AgO	1451,6	42,7	42,2	—
		3401,6	100,0		

Das *Ammoniaksalz*, durch Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak erhalten, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Auflösung in Zoll langen farblosen, durchsichtigen, luftbeständigen Prismen.

Chlorelaylunterschwefelsäure :

$$HO + C_2 H_2 Cl S_2 O_5.$$

Durch weiter fortschreitende Einwirkung des Wasserstoffs im statu nascenti auf Chlorformylunterschwefelsäure entsteht eine neue gepaarte Verbindung, welche als Paarling Elaylchlorür, oder eine damit isomere Verbindung enthält. Ich nenne sie Chlorelaylunterschwefelsäure.

Metallisches Zink löst sich in Chlorformylunterschwefelsäure unter Wasserstoffgasentwickelung und unter Bildung von Chlorzink auf; das Product ist ein Gemenge von chlorformyl- und chlorelaylunterschwefelsaurem Zinkoxyd. Die Ausscheidung des zweiten Aequivalents Chlor geht also offenbar schwieriger von Statten, als die Elimination des ersten Aequivalents der Chlorkohlenunterschwefelsäure. Es wird bei jener Zersetzung immer nur ein kleiner Theil der Chlorformylunterschwefelsäure in die wasserstoffreichere Verbindung umgewandelt. Man erhält mehr davon, wenn man die Wasserstoffentwickelung durch Zusatz einer andern Säure, z. B. Schwefelsäure, länger unterhält; aber auch auf diesem Wege lassen sich die letzten Antheile der Chlorformylunterschwefelsäure nicht vollständig entfernen. Diefs gelingt nur durch Zersetzung der angesäuerten Lösung eines chlorformyl- oder chlorkohlenunterschwefelsauren Salzes mittelst des galvanischen Stromes. Ich habe folgendes Verfahren beobachtet :

Etwa 50 Grm. chlorkohlenunterschwefelsaures Kali wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und so lange mit Zink digerirt, bis die Flüssigkeit ganz mit Zinksalzen gesättigt war. Die Auflösung des Metalls geschieht unter lebhafter Ent-

wickelung von Wasserstoffgas, welches dabei einen eigenthümlichen widerlichen Geruch verbreitet, welcher mit dem des Schwefelkohlenstoffs einige Aehnlichkeit besitzt. Der gröfste Theil des Zinks krystallisirt beim Erkalten der heifsen concentrirten Auflösung als schwefelsaures Zinkoxyd-Kali aus. Die davon abgegossene Flüssigkeit wird kochend mit kohlensaurem Kali gefällt, filtrirt und zur Trockne verdampft, und der gepulverte Rückstand mit kochendem Alkohol von 80° ausgezogen. Die nach Verdunstung des Alkohols zurückbleibende trockne Salzmasse besteht aus einem Gemenge von chlorformyl- und chlorelaylunterschwefelsaurem Kali. Die Menge des letzteren wird durch eine abermalige gleiche Behandlung mit Zink und Schwefelsäure noch vermehrt. Ich habe darauf den Rückstand, welcher nur wenig Chlorformylunterschwefelsäure enthielt, wieder in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht, und in einem geeigneten Gefäfse der zersetzenden Wirkung des galvanischen Stroms, erzeugt durch zwei Elemente der Bunsenschen Zinkkohlenkette, ausgesetzt. Die Elektroden waren zwei amalgamirte Zinkplatten.

Die Operation wird unterbrochen, wenn die anfangs lebhafte Entwickelung von Wasserstoffgas aufhört und metallisches Zink sich auf der Kathode absetzt. Die aufgelösten Zinksalze werden durch kohlensaures Kali niedergeschlagen, und die filtrirte wieder angesäuerte Lösung abermals durch den Strom zersetzt, und diefs etwa drei bis vier Mal oder so oft wiederholt, bis Alles in Chlorelaylunterschwefelsäure umgewandelt ist.

Aus dem Verhalten des chlorelaylunterschwefelsauren Kalis beim Glühen läfst sich erkennen, wann jener Punkt erreicht ist, da unter seinen Zersetzungsproducten die Salzsäure fehlt, welche ein constantes Zersetzungsproduct des chlorformylunterschwefelsauren Kalis ist. Wenn man einen kleinen Theil der durch den Strom zersetzten, zuvor neutralisirten Flüssigkeit zur Trockne verdampft, den Rückstand mit kochendem absoluten

Alkohol auszieht, und die beim Erkalten desselben sich ausscheidenden, zuvor getrockneten Krystalle in einem Glasröhrchen erhitzt, so wird der in dem obern Theile desselben sich condensirende Wassertropfen in einer sauren Silberlösung so lange einen unlöslichen Niederschlag von Chlorsilber hervorbringen, als die Chlorelaylunterschwefelsäure noch durch Chlorformylunterschwefelsäure verunreinigt ist. Beide Salze zu trennen, wo sie gemengt vorkommen, ist wegen ihres gleichen Verhaltens unmöglich.

Es ist eine wesentliche Bedingung für die Bildung der Chlorelaylunterschwefelsäure, dafs die Flüssigkeit, welche durch den Strom zersetzt werden soll, einen kleinen Ueberschufs an Säure enthält. Sobald sie neutral oder alkalisch ist, schreitet die Elimination des Chlors durch Wasserstoff noch weiter fort, und es entsteht eine andere chlorfreie Säure, welche ich weiter unten beschreiben werde.

Die freie *Chlorelaylunterschwefelsäure* wird auf die Weise dargestellt, dafs man jene saure Lösung nach beendigter Einwirkung des Stroms mit kohlensaurem Kali fällt, zur Trockne verdampft, und die Salzmasse mit kochendem Alkohol von 80° extrahirt. Darin löst sich chlorelaylunterschwefelsaures Kali ziemlich leicht; schwefelsaures Kali und der gröfste Theil des Chlorkaliums bleiben zurück. Die weingeistige Lösung wird mit Schwefelsäure gefällt und die filtrirte saure Flüssigkeit so weit eingedampft, bis der Siedepunkt auf etwa 130° gestiegen und alle Salzsäure ausgetrieben ist. Um die Schwefelsäure zu entfernen, wird das dickflüssige saure Liquidum mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt und das auflösliche Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die reine Chlorelaylunterschwefelsäure bildet im concentrirten Zustande ein dickflüssiges, stark saures Liquidum, welches, ohne zersetzt zu werden, bis 140° C. erhitzt werden kann. Hinsichtlich ihrer übrigen Eigenschaften gleicht sie durchaus der

Chlorformylunterschwefelsäure. Ich habe sie nicht, wie jene Säure, krystallisirt erhalten; bei — 16° C. erlangt sie eine syrupartige Consistenz.

Durch nachstehendes Schema wird ihre Bildung aus Chlorformylunterschwefelsäure erklärt:

$$\left.\begin{array}{l} HO + C_2\,H\,Cl_2\,S_2\,O_5 \\ \qquad\qquad\qquad 2\,H \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} HO + C_2\,H_2\,Cl\,S_2\,O_5 \\ H\,Cl. \end{array}\right.$$

Ihre Salze sind ohne Ausnahme in Wasser löslich, und gröfstentheils krystallisirbar. Die nachfolgenden Verbindungen sind durch Neutralisation der Säure mit kohlensauren Basen dargestellt.

Das *Kalisalz* scheidet sich aus der heifsen gesättigten Auflösung in Alkohol von 96° in kleinen nadelförmigen Krystallen ab, womit die Mutterlauge zu einem gallertartigen Magma gesteht. Die durch Filtration und Auspressen zwischen Fliefspapier von der Mutterlauge getrennten Krystalle sind bei 100° wasserfrei; sie werden an der Luft feucht, ohne zu zerfliefsen, und sind in kaltem absoluten Alkohol fast ganz unlöslich. Beim Glühen entweichen schweflige Säure und Wasserdämpfe; Chlorkalium, durch Kohle stark geschwärzt, bleibt zurück.

$$KO + C_2\,H_2\,Cl\,S_2\,O_5 \left\{\begin{array}{l} 2\,S\,O_2 \\ 2\,HO \\ \;\;K\,Cl \\ 2\,C. \end{array}\right.$$

Die geringe Menge Schwefel, welche regelmäfsig gegen Ende der Zersetzung sublimirt, ist ohne Zweifel durch Reduction der die glühende Kohle umgebenden schwefligen Säure gebildet.

Die Analyse hat folgende Zahlen gegeben.

0,429 Grm. hinterliefsen beim Glühen mit Schwefelsäure 0,224 Grm. schwefelsaures Kali.

0,387 Grm. gaben mit Aetzkalk geglüht 0,329 Grm. Chlorsilber und 0,003 Grm. metallisches Silber.

0,477 Grm. gaben 0,122 Grm. Kohlensäure und 0,054 Grm. Wasser.

0,431 Grm. mit chlorsaurem und kohlensaurem Kali geglüht gaben 0,592 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus wird folgende Zusammensetzung berechnet : KO + C_2 H_2 Cl S_2 O_5.

					ber.		gefunden
Kohlenstoff	C_2	—	150,0	—	7,1	—	7,0
Wasserstoff	H_2	—	25,0	—	1,1	—	1,2
Chlor	Cl	—	442,6	—	21,0	—	21,2
Schwefel	S_2	—	402,3	—	19,0	—	18,9
Sauerstoff	O_5	—	500,0	—	23,8	—	23,5
Kali	KO	—	589,9	—	28,0	—	28,2
			2108,9	—	100,0	—	100,0.

Das *Natronsalz* ist dem Kalisalze sehr ähnlich, *krystallisirt* aus heifsem Alkohol von 96° in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln, zerfliefst an der Luft und löst sich in Wasser in allen Verhältnissen auf.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in langen, an der Luft zerfliefslichen Prismen.

Das *Bleisalz*, durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Bleioxyd erhalten, ist in Wasser sehr leicht auflöslich, und besitzt einen süfsen, hintennach zusammenziehenden Geschmack. Seine wässerige Auflösung reagirt sauer. Es krystallisirt bei langsamer Verdunstung über Schwefelsäure in feinen, seideglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln. Die Krystalle, zwischen Fliefspapier geprefst und über Schwefelsäure getrocknet, sind matt und undurchsichtig und haben ein verwittertes Ansehen. Sie enthalten in diesem Zustande ein Atom Krystallwasser, welches sie erst bei 100° C verlieren.

0,907 Grm. der lufttrocknen Verbindung verloren bei 100° C 0,0335 Grm. Wasser = 3,7 pC. Die Formel PbO + C_2 H_2 Cl S_2 O_5 + aq. erfordert gerade 3,7 pC.

Die Analyse der wasserfreien Substanz hat folgende Zahlen gegeben:

0,5545 Grm. mit Kupferoxyd und in einem Strom von Sauerstoffgas verbrannt (aus geschmolzenem überchlorsauren Kali, welches sich im hintern Theile der Röhre befand, entwickelt) gaben 0,1005 Grm. Kohlensäure und 0,049 Grm. Wasser.

1,3415 Grm. gaben 0,237 Grm. Kohlensäure und 0,109 Grm. Wasser.

0,262 Grm. mit Schwefelsäure geglüht hinterliefsen 0,170 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Diesen Zahlen entspricht die Formel: $PbO + C_2 H_2 Cl S_2 O_5$.

			ber.	gefunden	
Kohlenstoff	C_2	150,0	5,1	4,9	4,8
Wasserstoff	H_2	25,0	0,8	1,0	0,9
Chlor	Cl	442,6	15,2	—	—
Schwefel	S_2	402,3	13,8	—	—
Sauerstoff	O_5	500,0	17,3	—	—
Bleioxyd	PbO	1394,5	47,8	47,7	—
		2914,4	100,0.		

Ein basisches Bleisalz mit schwach alkalischer Reaktion, welches aus der Luft Kohlensäure anzieht und getrübt wird, erhält man beim Kochen der neutralen Verbindung mit überschüssigem Bleioxyd.

Das *Barytsalz* reagirt schwach sauer, hat einen kühlend salzigen Geschmack und krystallisirt leicht in kleinen rhombischen Tafeln.

Das *Silbersalz*, durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Silberoxyd dargestellt, und im Vacuum über Schwefelsäure bei Ausschlufs des Lichtes abgedampft, bildet eine zähe, schwach gefärbte Flüssigkeit, woraus nur schwierig kleine, an der Luft zerfliefsende Krystalle erhalten werden. Die Lösung

reagirt schwach sauer, und hat einen süfslichen, widrigen metallischen Geschmack; sie ist gegen Licht und Wärme äufserst empfindlich.

Methylunterschwefelsäure :

$$HO + C_2 H_3 S_2 O_5.$$

Den Beschlufs in der Reihe der gepaarten Unterschwefelsäuren macht die Methylunterschwefelsäure, welche kein Chlor mehr enthält, sondern deren Paarling ein dem Kohlensuperchlorür entsprechender Kohlenwasserstoff ist, der die Zusammensetzung des Methylradikals hat. Zu ihrer Darstellung habe ich mich des chlorkohlenunterschwefelsauren Kali's bedient.

70 Grm. werden in der dreifachen Menge Wasser gelöst, und die *neutrale* Flüssigkeit in derselben Weise, wie ich bei der Chlorelaylunterschwefelsäure anführte, durch den galvanischen Strom einer zweipaarigen Bunsen'schen Zinkkohlenkette zersetzt. Zwei amalgamirte Zinkplatten dienten als Elektroden. Die Zersetzung geht ruhig und ohne Gasentwickelung anfangs mit ziemlich bedeutender Temperaturerhöhung vor sich; erst nachdem ein grofser Theil der Chlorkohlenunterschwefelsäure in Methylunterschwefelsäure umgewandelt ist, wird Wasserstoff an der Kathode frei. Dieser Umstand läfst sich benutzen, um jederzeit wenigstens annähernd zu bestimmen, wie viel Chlor gegen Wasserstoff ausgetauscht ist.

Nach der Formel :

$$\left.\begin{matrix} KO + C_2 Cl_3 S_2 O_5 \\ 6 Zn \\ 6 HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} KO + C_2 H_3 S_2 O_5 \\ 6 ZnO \\ 3 HCl \end{matrix}\right.$$

wird berechnet, dafs zur Umwandlung von 70 Grm. chlorkohlenunterschwefelsauren Kali's 57 Grm. Zink erforderlich sind. Der Ausschlag der Magnetnadel einer eingeschalteten Weber'schen Tangentenboussole betrug bei jenen Versuchen durchschnittlich zwischen 50° bis 60°, was für das benutzte Instrument

einer mittleren Stromstärke von etwa 82 entspricht. Da bei dieser Stromstärke in einer Stunde beiläufig 10 Grm. Zink aufgelöst werden, so würde die obige Zersetzung nach 6 Stunden beendet seyn.

Nach einstündiger Einwirkung des Stroms war die Flüssigkeit so sehr mit Chlorzink gesättigt, dafs sich metallisches Zink in grofser Menge auf der Kathode abschied. Sie würde daher kochend mit kohlensaurem Kali gefällt, die filtrirte alkalische Lösung zum ursprünglichen Volumen eingedampft, und von Neuem eine Stunde lang der Wirkung des Stroms ausgesetzt, bis die Menge des ausgeschiedenen kohlensauren Zinkoxyds so sehr zugenommen hatte, dafs eine Reduction auf der Kathode erfolgte.

Erst nachdem im Verlaufe wiederholter Operationen 45 Grm. Zink der Anode aufgelöst waren, begann am andern Pol eine Wasserstoffgasentwickelung. Die aufgelösten Salze waren jetzt chlorelayl- und methylunterschwefelsaures Kali, gemengt mit einem grofsen Ueberschufs des erzeugten Chlorkaliums. Um letzteres so viel wie möglich zu trennen, habe ich die Auflösung zur Trockne verdunstet, und den Rückstand mit kochendem Alkohol von 80° behandelt. Die löslichen Salze wurden, nachdem der Alkohol abdestillirt war, wieder mit Wasser vermischt und nach Zusatz von ein wenig kohlensaurem Kali abermals durch den Strom zersetzt, bis sich von Neuem 40 Grm. Zink aufgelöst hatten. Die Wasserstoffgasentwickelung war zuletzt sehr lebhaft.

Nachdem die Zersetzung im Ganzen 10 Stunden gedauert hatte, glaubte ich sicher zu seyn, dafs die Chlorelaylunterschwefelsäure vollständig in Methylunterschwefelsäure umgewandelt war.

Es ist eine auffallende Erscheinung, dafs bei der Zersetzung einer *sauren* Auflösung von chlorkohlenunterschwefelsaurem Kali durch den galvanischen Strom der Austausch des Chlors gegen

Wasserstoff mit der Bildung von Chlorelaylunterschwefelsäure beendet ist, während er sich bei Gegenwart von freiem Alkali auch auf das dritte Aequivalent Chlor erstreckt; denn niemals habe ich im ersten Falle eine Spur von Methylunterschwefelsäure erhalten. Es ist schwer, sich Rechenschaft davon zu geben, warum der Wasserstoff gegen Chlor eine gröfsere Verwandtschaft äufsert, sobald die zu zersetzende Säure an eine Basis gebunden ist, als wenn sie ihm in freiem Zustande dargeboten wird.

Ich mufs hier noch einer andern Darstellungsweise erwähnen, welche von Melsens zur Umwandlung der Chloressigsäure in Essigsäure zuerst in Anwendung gebracht worden ist. Uebergiefst man nämlich Kaliumamalgam (1 Th. Kalium auf 100 Th. Quecksilber) mit einer Auflösung von chlorkohlenunterschwefelsaurem Kali, so wird erst dann eine Wasserstoffgasentwickelung bemerkbar, nachdem die Chlorkohlenunterschwefelsäure vollständig in Methylunterschwefelsäure umgewandelt ist. Dabei bildet sich unter starker Erhitzung der Flüssigkeit noch Chlorkalium und Aetzkali

$$\left.\begin{array}{r} KO + C_2\,\text{Ɛl}_3\,S_2\,O_5 \\ 6\,K \\ 3\,\text{Ħ}O \end{array}\right\} \begin{array}{l} KO + C_2\,\text{Ħ}_3\,S_2\,O_5 \\ 3\,K\,\text{Ɛl} \\ 3\,KO. \end{array}$$

Aus diesem Schema wird berechnet, dafs zur Umwandlung von 1 Theil des chlorkohlenunterschwefelsauren Kali's in methylunterschwefelsaures Salz ein gleiches Gewicht Kalium erforderlich ist. Nimmt man weniger Kalium, so erhält man ein Gemenge von Methylunterschwefelsäure und Chlorelayl- oder Chlorformylunterschwefelsäure.

Was die Trennung von Methylunterschwefelsäure von den Kalisalzen betrifft, so verweise ich auf das bei der Chlorelaylunterschwefelsäure beschriebene Verfahren. Die auf die nämliche Weise dargestellte Säure bildet im concentrirten Zustande ein

saures, dickflüssiges, geruchloses Liquidum, welches erst über 130° anfängt sich zu bräunen und zersetzt zu werden. Die reine Säure krystallisirt nicht; nur wenn sie kalihaltig ist, scheiden sich aus der concentrirtesten Lösung Krystalle von sauren, methylunterschwefelsauren Kali aus. Sie steht hinsichtlich ihrer Beständigkeit und als kräftige Säure der Chlorkohlenunterschwefelsäure nicht nach und bildet wie jene in Wasser lösliche krystallisirende Salze.

Das *Kalisalz* krystallisirt aus der heifsen gesättigten Auflösung in Alkohol von 96° in zarten seideglänzenden Fasern, welche so innig verwebt sind, dafs die Mutterlauge damit zu einer dicken Gallerte erstarrt. Die Krystalle werden durch Filtration und Auspressen zwischen Fliefspapier von der Mutterlauge getrennt und sind bei 100° getrocknet wasserfrei. Das Salz ist in kaltem absoluten Alkohol unlöslich, in kochendem Alkohol nur wenig, aber im Wasser sehr leicht auflöslich; es wird an der Luft feucht, ohne zu zerfliefsen; die wässerige Lösung reagirt neutral. Beim Glühen zerfällt es in zweifach Schwefelkalium, Kohle, Kohlenoxyd und Wasser. Aufserdem bildet sich eine geringe Menge eines gasförmigen, nicht untersuchten, stinkenden, schwefelhaltigen Products.

Das abweichende Verhalten der Kalisalze der vier gepaarten Unterschwefelsäuren beim Glühen ist sehr wichtig und giebt uns ein einfaches Mittel an die Hand, um sie bei ihren sonst gleichen Eigenschaften zu unterscheiden und auf ihre Reinheit zu prüfen.

0,340 Grm. mit Schwefelsäure geglüht, hinterliefsen 0,220 Grm. schwefelsaures Kali.

0,5525 Grm. gaben 0,1805 Grm. Kohlensäure und 0,121 Grm. Wasser,

Diese Zahlen entsprechen der Formel : $KO + C_2 H_3 S_2 O_5$.

				Berechnet		Gefunden
Kohlenstoff	C_2	150,0	—	8,9	—	8,9
Wasserstoff	H_3	37,5	—	2,2	—	2,4
Schwefel	S_2	402,3	—	24,0	—	—
Sauerstoff	O_5	500,0	—	29,8	—	—
Kali	KO	589,9	—	35,1	—	35,0
		1679,7	—	100,0.		

Ein saures, methylunterschwefelsaures Kali krystallisirt leicht aus concentrirter Methylunterschwefelsäure, welche kalihaltig ist, in ziemlich grofsen vierseitigen Prismen, welche stark sauer reagiren und an der Luft zerfliefsen.

Die Analyse der bei 100° C getrockneten Verbindung gab folgende Zahlen :

0,206 Grm. mit Schwefelsäure geglüht, hinterliefsen 0,078 Grm. schwefelsaures Kali.

0,3255 Grm. mit Kupferoxyd und mit Anwendung von Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,123 Grm. Kohlensäure und 0,093 Grm. Wasser.

Daraus wird die Zusammensetzung berechnet :

$$KO + C_2 H_3 S_2 O_5 + HO + C_2 H_3 S_2 O_5.$$

				Berechnet		Gefunden
Kohlenstoff	C_4	300,0	—	10,4	—	10,3
Wasserstoff	H_7	87,5	—	3,0	—	3,1
Schwefel	S_4	804,6	—	28,0	—	—
Sauerstoff	O_{11}	1100,0	—	38,2	—	—
Kali	KO	589,9	—	20,4	—	20,5
		2882,0	—	100,0.		

Das *Ammoniaksalz* schiefst beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure in langen schmalen Prismen an, welche an feuchter Luft zerfliefsen.

Das *Barytsalz* krystallisirt in sehr schönen durchsichtigen

rhombischen Tafeln, dem chlorelaylunterschwefelsauren Baryt sehr ähnlich. Es ist vollkommen luftbeständig.

Das *Silbersalz* besitzt einen süfslichen metallischen Geschmack, reagirt sauer und verträgt Abdampfen durch Wärme, ohne merklich zersetzt zu werden. Es krystallisirt sehr leicht in dünnen durchsichtigen Blättchen, welche selbst im directen Sonnenlichte sich lange Zeit unverändert erhalten. Die lufttrocknen klaren Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

0,4005 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,2135 Grm. Silber.

0,890 Grm. gaben 0,187 Grm. Kohlensäure und 0,127 Grm. Wasser.

0,683 Grm. gaben 0,147 Grm. Kohlensäure und 0,097 Grm. Wasser.

Daraus folgt die Zusammensetzung : $AgO + C_2 H_3 S_2 O_5$.

				Berechnet		Gefunden		
Kohlenstoff	C_2	150,0	—	5,9	—	5,7	—	5,8
Wasserstoff	H_3	37,5	—	1,5	—	1,6	—	1,5
Schwefel	S_2	402,3	—	15,8	—	—		
Sauerstoff	O_5	500,0	—	19,7	—	—		
Silberoxyd	AgO	1451,6	—	57,1	—	57,2		
		2541,4	—	100,0.				

Das *Bleisalz* : $PbO + C_2 H_3 S_2 O_5 + aq$, erhalten durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Bleioxyd, krystallisirt bei langsamer Verdunstung über Schwefelsäure in grofsen Prismen, welche luftbeständig sind, schwach sauer reagiren und den die Bleisalze charakterisirenden süfsen Geschmack besitzen. Das lufttrockne Salz enthält 1 At. Krystallwasser, verliert dasselbe bei 100° C und wird dabei weifs, undurchsichtig, ohne die Krystallform zu ändern.

Die Analyse der wasserfreien, bei 100° getrockneten Verbindung hat folgende Resultate gegeben :

1,162 Grm. gaben 0,266 Grm. Kohlensäure und 0,169 Grm. Wasser.

0,609 Grm. gaben 0,135 Grm. Kohlensäure und 0,089 Grm. Wasser.

0,330 Grm. wurden in einer Glasröhre mit einem Gemenge von kohlensaurem und chlorsaurem Kali geglüht und die Salze darauf in verdünnter Salzsäure gelöst. Der weifse Rückstand von schwefelsaurem Bleioxyd betrug 0,175 Grm. (= 5,6 pC. Schwefel). Die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorbarium gefällt, gab 0,245 Grm. schwefelsauren Baryt (= 10,7 pC. Schwefel).

0,851 Grm. mit Schwefelsäure geglüht, gaben 0,648 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

				Berechnet		Gefunden		
Kohlenstoff	C_2	150,0	—	6,0	—	6,0	—	6,2
Wasserstoff	H_3	37,5	—	1,5	—	1,6	—	1,6
Schwefel	S_2	402,3	—	16,2	—	16,3		
Sauerstoff	O_5	500,0	—	20,2	—	—		
Bleioxyd	PbO	1394,5	—	56,1	—	55,9		
		2484,3	—	100,0.				

Basisches methylunterschwefelsaures Bleioxyd durch Kochen der neutralen Verbindung mit Bleioxyd dargestellt und im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne verdampft, bildet eine weifse amorphe Salzmasse. Die Auflösung zieht aus der Luft Kohlensäure an und kohlensaures Bleioxyd scheidet sich aus.

1,478 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,140 Grm. Kohlensäure und 0,109 Grm. Wasser (= 2,6 pC. Kohle und 0,8 pC. Wasserstoff).

1,051 Grm. hinterliefsen beim Glühen mit Schwefelsäure 1,146 Grm. schwefelsaures Bleioxyd (= 80,2 pC. Bleioxyd).

Die Formel : $PbO + C_2 H_3 S_2 O_5 + 2 PbO$ erfordert 79,3 pC. Bleioxyd, 2,8 pC. Kohlenstoff und 0,7 pC. Wasserstoff.

Das *Zinksalz* bildet sich beim Auflösen von Zink in Methylunterschwefelsäure, was unter lebhafter Wasserstoffgasentwickelung geschieht. Es reagirt sauer und krystallisirt mit verschiedenen Mengen Wasser.

Die Methylunterschwefelsäure geht eben so wenig, wie die Chlorkohlenunterschwefelsäure, eine Verbindung mit Aethyloxyd ein; es ist mir wenigstens auf keine Weise gelungen, jenen Aether hervorzubringen.

Auch die Versuche, die Methylunterschwefelsäure durch Einwirkung von Chlor in die Chlorkohlenunterschwefelsäure oder in eine der andern chlorhaltigen gepaarten Unterschwefelsäuren zurückzuführen, haben bis jetzt kein befriedigendes Resultat gegeben. Es ist möglich und sehr wahrscheinlich, dafs jene Rückbildung von Statten geht, wenn concentrirte Methylunterschwefelsäure in einer trocknen, mit Chlorgas gefüllten Glasflasche im hohen Sommer dem intensiven directen Sonnenlichte ausgesetzt wird. Jene Versuche wurden im Anfange des Frühjahrs bei schwachem Sonnenlichte angestellt.

Mangel an Material hat mir leider noch nicht gestattet, die Salze jener vier gepaarten Unterschwefelsäuren hinsichtlich ihrer Krystallformen genauer zu untersuchen. Aus den unvollkommenen Beobachtungen, welche ich bis jetzt darüber angestellt habe, scheint hervorzugehen, dafs die Form der gepaarten unterschwefelsauren Salze durch Aufnahme eines andern Paarlings nicht wesentlich geändert wird. Ich werde die krystallographische Beschreibung jener Formen später zum Gegenstande einer besondern Untersuchung machen.

Chlorkohlenoxalsäure.

$$HO + C_2\,Cl_3\,C_2\,O_3.$$

An die so eben abgehandelten gepaarten Unterschwefelsäuren und unmittelbar an die Chlorkohlenunterschwefelsäure

reiht sich die Chlorkohlenoxalsäure, oder die unter dem Namen, Chloressigsäure, bekannte Verbindung. Ueber die chemischen Eigenschaften dieser Säure habe ich der ausführlichen Untersuchung von Dumas wenig hinzuzufügen. Ich will nur ein paar interessanter Verhältnisse erwähnen, unter denen ihre Bildung vor sich geht.

Liquides Kohlenchlorid : C Gl wird bekanntlich durch Chlorgas im Sonnenlichte in festes Kohlensuperchlorür verwandelt, und es liegt die Möglichkeit nicht fern, dafs, wenn es gleichzeitig mit Wasser in Berührung kommt, Kohlensuperchlorür im Entstehungsmomente, den Chloriden von Antimon, Wismuth u. s. w. analog, unter Bildung von Salzsäure, Chlor gegen Sauerstoff austauscht. Der Versuch hat jene Voraussetzung bestätigt. Wird Kohlenchlorid unter einer Wasserschicht in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Sonnenlichte ausgesetzt, so erhält man neben einer grofsen Menge Kohlensuperchlorür ein saures Wasser, welches nach dem Verdunsten im Vacuum über Aetzkalk und Schwefelsäure farblose, an der Luft zerfliefsende Krystalle hinterläfst, welche sich beim Erhitzen ohne Rückstand verflüchtigen, stark sauer reagiren, durch salpetersaures Silber nicht gefällt werden, beim Kochen mit Ammoniak Formylsuperchlorid geben und genau den der Chlorkohlenoxalsäure eigenthümlichen Geruch besitzen, kurz, welche chemisch reine Chlorkohlenoxalsäure sind. Das Silbersalz, durch Neutralisation derselben mit kohlensaurem Silberoxyd dargestellt, verpufft beim Erhitzen und besitzt alle von Dumas angegebenen Eigenschaften.

Die Analyse gab folgende Resultate :

0,396 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,210 Grm. Chlorsilber (= 42,9 pC. Silberoxyd).

0,658 Grm. gaben 0,214 Grm. Kohlensäure (= 8,9 pC. Kohle).

Das Salz ist demnach wasserfrei. Die Formel : $AgO + C_2\,Gl_3\,C_2\,O_3$ erfordert 42,9 pC. Silberoxyd und 8,9 pC. Kohle.

Bei obiger Zersetzung hat sich 1 At. Kohlensuperchlorür im Entstehungsmomente mit 3 Atomen Wasser in Salzsäure und Oxalsäure zerlegt, wovon letztere mit einem zweiten Atom Kohlensuperchlorür zu der gepaarten Verbindung zusammentritt:

$$\left.\begin{array}{l}2\ C_2\ Cl_3\\ 4\ HO\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}HO + C_2\ Cl_3\ C_2\ O_3\\ 3\ H\ Cl.\end{array}\right.$$

Da jene Zersetzung nur an den Punkten vor sich gehen kann, wo Kohlensuperchlorür im statu nascenti mit Wasser in Berührung kommt, d. h. an der Oberfläche des unter Wasser befindlichen Kohlenchlorids, so ist es erklärlich, weſshalb nur ein Theil desselben in Chlorkohlenoxalsäure umgewandelt wird.

Ob gleichzeitig auch freie Oxalsäure entsteht, ist schwer zu entscheiden, weil sie im Sonnenlichte durch feuchtes Chlorgas sogleich zu Kohlensäure oxydirt wird.

Kohlensuperchlorür unmittelbar mit Wasser und Chlor dem Sonnenlichte ausgesetzt, verändert sich nicht.

Eine reichlichere Menge Chlorkohlenoxalsäure, als sich auf die angegebene Weise bildet, erhält man durch Oxydation des Chlorals. Chloral plus 2 At. Sauerstoff enthält die Elemente von 1 Atom wasserhaltiger Chlorkohlenoxalsäure:

$$C_4\ Cl_3\ HO_2 + O_2 = HO + C_2\ Cl_3\ C_2\ O_3$$

und es steht daher zu letzterer in dem nämlichen Verhältnisse, wie Aldehyd zur Essigsäure.

Es erhitzt sich, mit rother rauchender Salpetersäure übergossen *), indem eine Menge salpetrigsaurer Dämpfe entweicht.

*) Zur Oxydation des Chlorals mittelst Salpetersäure bedient man sich am besten der festen, unlöslichen Modification desselben. Anstatt das dickflüssige Product, welches man durch Sättigen des Alkohols mit Chlor erhält, mit Schwefelsäure zu destilliren, ist es vortheilhafter, jenes Liquidum mit dem Sechsfachen gewöhnlicher Schwefelsäure zu vermischen und so lange in Berührung zu lassen, bis das Chloral vollkommen in die unlösliche Modification übergegangen ist.

Späterhin geht die Oxydation langsamer von Statten und mufs durch Wärme unterstützt werden, so lange noch Flocken von ungelöstem Chloral die Flüssigkeit trüben.

Die erzeugte Chloressigsäure wird von dem gröfsten Theile der überschüssigen Salpetersäure durch Destillation befreit. Um die letzten Antheile derselben zu entfernen, mufs man sie in den luftleeren Raum über Schwefelsäure und Kalkhydrat bringen, bis sie krystallisirt. Sie ist dann frei von Salpetersäure, Oxalsäure und Essigsäure, aber enthält meistens noch Spuren von Chloral; ein Umstand, der die Darstellung reiner Salze sehr erschwert. Zur Oxydation des liquiden Chlorals eignet sich auch eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure. Festes Chloral wird davon nicht verändert *).

Ich habe im Vorhergehenden bereits auf die *Analogie* hingedeutet, welche zwischen der Chlorkohlenunterschwefelsäure und Chlorkohlenoxalsäure hinsichtlich ihrer chemischen Constitution Statt findet. Diese Uebereinstimmung beurkundet sich vor

---

Durch einen Scheidetrichter vom gröfsten Theile der Schwefelsäure getrennt, wird die harte porcellanartige Masse unter Wasser so fein als möglich zerrieben und das Pulver mit Wasser ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt. Auf diese Weise gereinigt, ist das Chloral frei von Alkohol, Aether und Essigsäure, und kann, gehörig getrocknet, durch Destillation bei 180° C., ohne Verlust in die flüssige Modification übergeführt werden.

*) Chloral läfst sich als eine gepaarte Verbindung von Kohlensuperchlorür mit der dem Formylsuperchlorür entsprechenden formyligen Säure $= C_2\,Cl_3\,C_2\,H\,O_2$ betrachten. Diese Annahme erklärt wenigstens sein Verhalten gegen Sauerstoff:

$$C_2\,Cl_3\,C_2\,HO_2 + O_2 = HO + C_2\,Cl_3\,C_2\,O_3$$

und die Zersetzung durch die Alkalien in Ameisensäure und Formylsuperchlorid gleich gut:

$$\left.\begin{matrix} C_2\,Cl_3.C_2\,HO_2 \\ HO \\ KO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} KO + C_2\,HO_3 \\ C_2\,H\,Cl_3. \end{matrix}\right.$$

Allem auch in dem gleichen Verhalten der beiden Säuren gegen den in statu nascenti befindlichen Wasserstoff.

Melsens theilte vor einiger Zeit die interressante Entdeckung mit, dafs Chlorkohlenoxalsäure vermittelst Kaliumamalgam in Essigsäure zurückgeführt werden kann. Bei sorgfältiger Wiederholung jener Versuche machte ich die Erfahrung, dafs nur bei Anwendung einer solchen Gewichtsmenge Kaliums, welche 6 Atome desselben auf 1 Atom wasserfreie Chlorkohlenoxalsäure entspricht, die vollständige Umwandlung in Essigsäure gelingt. Wenn die Quantität des angewandten Kaliums bedeutend geringer ist, etwa nur die Hälfte der erforderlichen Menge beträgt, so wird man vergebens Essigsäure unter den Zersetzungsproducten suchen. Der Grund dieser Erscheinung scheint darin zu liegen, dafs sich aus der Chlorkohlenoxalsäure zunächst die der Chlorformyl- und Chlorelaylunterschwefelsäure entsprechenden Glieder, nämlich Chlorformyl- und Chlorelayloxalsäure erzeugen, welche erst durch fortgesetzte Einwirkung des Wasserstoffs in Essigsäure übergehen. Diese Hypothese gewinnt in dem Verhalten der Chlorkohlenoxalsäure gegen Zink eine neue Stütze; denn diefs Metall löst sich in jener Säure, wie in Chlorkohlenunterschwefelsäure, ohne Wasserstoffgasentwickelung auf; dabei entsteht Chlorzink und eine der Chlorkohlenoxalsäure sehr ähnliche Verbindung, welche Chlorformyloxalsäure zu seyn scheint. Ich bin gegenwärtig noch mit der Untersuchung dieser Verhältnisse beschäftigt, und werde die Resultate derselben in einer späteren Abhandlung mittheilen.

Die nämliche Veränderung, welche chlorkohlenoxalsaures Kali durch Kaliumamalgam erleidet, kann auch durch Wasserzersetzung vermittelst des galvanischen Stroms hervorgebracht werden. Hinsichtlich dieser Bildungsweise der Essigsäure, verweise ich ganz auf die bereits bei der Methylunterschwefelsäure gemachten Angaben. Die Bedingungen und die dabei beobachteten Erscheinungen sind in beiden Fällen gleich.

Fafst man die im Vorhergehenden mitgetheilten Beobachtungen über die Bildung der Chlorkohlenoxalsäure und Essigsäure zusammen, so ergiebt sich daraus die interessante Thatsache, dafs die Essigsäure, welche bisher nur als Oxydationsproduct organischer Materien bekannt gewesen ist, auch durch Synthese aus ihren Elementen fast unmittelbar zusammengesetzt werden kann. Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Chlorkohlenoxalsäure sind die Glieder, welche in Verbindung mit Wasser den Uebergang des Kohlenstoffs in Essigsäure vermitteln. Gelänge es einmal, die Essigsäure in Alkohol zurückzuführen und aus letzterem Zucker und Amylum wieder zu gewinnen, so wären wir offenbar im Stande, diese allgemeinen Bestandtheile des Pflanzenreichs auf sogenanntem künstlichen Wege aus ihren entferntesten Bestandtheilen zusammenzusetzen.

Die obigen Thatsachen führen auf eine Ansicht über die Constitution der Essigsäure, welche bereits von Berzelius (Lehrbuch der Chemie 5te Aufl. S. 460 und 709) ausgesprochen ist: »Wenn wir uns,« sagt Berzelius, »die Zersetzung der Acetylsäure durch Chlor zu Chloroxalsäure in's Gedächtnifs zurückzurufen, so bietet sich noch eine andere Ansicht von der Zusammensetzung der Acetylsäure als möglich dar, nach welcher sie nämlich eine gepaarte Oxalsäure wäre, deren Paarling: $C_2\,H_3$ ist, gleich wie der Paarling in der Chlorkohlenoxalsäure $C_2\,Cl_3$ ist, demzufolge die Einwirkung des Chlors auf die Acetylsäure in der Verwandlung des Paarlings von $C_2\,H_3$ in $C_2\,Cl_3$ bestehen würde. Es ist natürlicher Weise unmöglich, schon jetzt einzusehen, ob diese Ansicht richtiger, als die oben vorgetragene ist.«

Jene Ansicht wird durch die Existenz und das analoge Verhalten der beschriebenen gepaarten Unterschwefelsäuren auf eine überraschende Weise unterstützt, und wie mir scheint, aus dem Bereich der blofsen Hypothese zu einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit erhoben. Denn wenn anders die Chlorkoh-

lenoxalsäure eine der Chlorkohlenunterschwefelsäure entsprechende Zusammensetzung hat, so müssen wir das der Methylunterschwefelsäure correspondirende Glied, die Essigsäure, gleichfalls für eine gepaarte Säure halten und als Methyloxalsäure nach der Formel : C_2 H_3 C_2 O_3 zusammengesetzt betrachten.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs wir eine grofse Zahl derjenigen organischen Säuren, worin wir gegenwärtig noch aus Mangel besserer Einsichten ein hypothetisches Radical annehmen, künftig, ebenfalls als gepaarte Säuren anerkennen werden, und die galvanische Kette wird in der Hand des experimentirenden Chemikers vielleicht ein wichtiges Instrument, um auch über die chemische Constitution organischer Verbindungen Aufschlüsse zu erhalten.

Die obigen Thatsachen stehen in einer gewissen Beziehung zu der neueren Substitutionstheorie, und scheinen dieselbe auf den ersten Anblick mit neuen Beweisgründen kräftig zu unterstützen. Es läfst sich nicht in Abrede stellen, und die neueste ausgezeichnete Untersuchung von Hofmann über die chlorhaltigen organischen Basen setzt es aufser Zweifel, dafs in gewissen organischen Verbindungen ein Austausch von Wasserstoff gegen Chlor und umgekehrt Statt finden kann, ohne dafs die Verbindung ihre generellen Charactere verliert. Aber ehe man daraus auf Kosten der herrschenden Theorie ein neues allgemeines Gesetz entwickelt, verdienen die wenigen bis jetzt beobachteten Fälle, welche als entscheidend angesehen werden konnten, von allen Seiten gehörig erwogen und auch aus einem andern Gesichtspunkte betrachtet zu werden.

Was die bei den obigen gepaarten Säuren beobachteten Substitutionen betrifft, so finden sie in der Thatsache eine einfache Erklärung, dafs *verschiedene*, wahrscheinlich isomorphe Verbindungen sich als Paarlinge ein und derselben Säure vertreten können, ohne dafs dadurch die sauren Eigenschaften

des gepaarten Körpers eine wesentliche Veränderung erleiden. Solche isomorphe Verbindungen sind vielleicht Kohlensuperchlorür, Formylsuperchlorür, Elaylchlorür und Methyl, und es ist bekannt, dafs wir einige derselben eben sowohl im freien Zustande wie in gepaarter Verbindung mit Unterschwefelsäure oder Oxalsäure in einander überzuführen vermögen.

Zu welchen Widersprüchen sogar das Gesetz der Erhaltung der Typen führt, beweist die Bildung des Kohlensuperchlorids aus Schwefelkohlenstoff. Offenbar gehören Schwefelkohlenstoff: $C\ S_2$ und Methylchlorür : $C_2\ H_3\ Cl$ verschiedenen Typen an, und es können daher jenem Gesetze zufolge die Endproducte der Einwirkung des Chlors auf die genannten Verbindungen, Kohlensuperchlorid $C\ Cl_2$ und Regnault's éther hydrochlorique perchloruré : $C_2\ Cl_4$ nicht identisch, sondern nur isomere Körper seyn. Die Erfahrung widerspricht dieser Folgerung auf das Bestimmteste; denn ich habe im Vorhergehenden gezeigt, dafs das Kohlensuperchlorid alle Eigenschaften jenes éther hydrochlorique perchloruré theilt.

Die von Hofmann entdeckten chlorhaltigen organischen Basen lassen sich aus einem ähnlichen Gesichtspunkte, wie die gepaarten Säuren, als gepaarte Ammoniakverbindungen betrachten, und es verdient untersucht zu werden, ob Chloranilin, Bichloranilin u. s. w., sich auch durch Wasserzersetzung vermittelst des galvanischen Stroms in die chlorfreie Basis zurückführen lassen.

Ueber einige Salze der Harnsäure;

von *August Bensch*,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Giefsen.

Ueber die Constitution der Harnsäure sind die Meinungen der Chemiker getheilt; während Berzelius die Formel derselben gleich $C_5\ N_2\ H_2\ O_3$ annimmt, nehmen Liebig und Wöhler dieselbe Formel doppelt, woher nach der einen Ansicht die bekannten Salze derselben als saure, nach der andern als neutrale Salze zu betrachten sind. Ich war daher gern bereit, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig mich mit den Analysen der harnsauren Salze zu beschäftigen, um so mehr, da derselbe die Güte hatte, mich mit dem nöthigen Material zu versehen, und durch seinen gütigen Rath stets zu unterstützen.

Durch die Analyse des harnsauren Ammoniaks wurde es sehr wahrscheinlich, dafs die Formel der Harnsäure eine andere ist, als bisher angenommen worden; die saure Reaction des Salzes berechtigte dazu, dasselbe für ein saures zu halten, wonach ich für dasselbe die Formel $NH_4\ O + 2(C_5\ N_2\ H\ O_2) + HO$ aufstellte. Erst in letzter Zeit ist es mir gelungen, ein krystallisirtes Kalisalz darzustellen, welches durch die Formel $KO + C_5\ N_2\ HO_2$ ausgedrückt werden mufste; wonach die Formel für die hypothetisch wasserfreie Harnsäure $C_5\ N_2\ H\ O_2$ wäre, die krystallisirte Harnsäure aber das Hydrat dieser Verbindung und durch $C_5\ N_2\ H\ O_2 + HO$ auszudrücken ist.

Anfänglich von der Meinung ausgehend, dafs das schwerlösliche Kalisalz das neutrale sey, stellte ich sämmtliche unten beschriebene Salze der Erden und Metalloxyde durch Behandlung der heifsen Lösung des genannten Salzes mit den entsprechenden Chlormetallen oder schwefelsauren Salzen dar; die Untersuchung der aus dem leicht löslichen Kalisalze enstehenden Verbindungen, sowie die der wahrscheinlich existirenden Doppel-

salze, sollen der Gegenstand einer späteren Arbeit seyn, indem ich durch anderweitige Beschäftigungen in Anspruch genommen, nicht im Stande bin, sogleich die Untersuchungen fortzusetzen; ich theile defshalb die gefundenen Resultate schon jetzt mit, ohne die Arbeit für geschlossen zu halten.

Um die Harnsäure aus den Schlangenexcrementen abzuscheiden, bediene ich mich folgender Methode: dieselben werden gepulvert, mit verdünnter Kalilauge (1 Th. KO, 20 Th. HO) aufgelöst, und so lange damit gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden, durch die filtrirte Lösung wird so lange ein starker Strom von Kohlensäure geleitet, bis der anfänglich gelatinöse Niederschlag eine körnige Beschaffenheit angenommen und schwer zu Boden sinkt, oder was dasselbe ist, bis die Flüssigkeit beinahe neutral reagirt. Der entstandene Niederschlag ist saures harnsaures Kali; dieser wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser, mit der zuerst ablaufenden Lauge vermischt, getrübt wird. Das so erhaltene harnsaure Kali ist von rein weifser Farbe, in verdünnter Kalilauge aufgelöst und heifs in verdünnte Salzsäure gegossen, liefert dasselbe eine vollkommen reine Harnsäure. Die Abscheidung des harnsauren Kalis aus der kalischen Lösung durch Kohlensäure ist so vollkommen, dafs die Mutterlauge mit Salzsäure versetzt erst nach längerer Zeit sehr geringe Quantitäten von Harnsäure absetzt. Ich habe die Darstellung der Harnsäure aus Tauben- und Hühnerexcrementen, so wie aus Menschenharn, mit fast demselben günstigen Resultate ausgeführt.

Da die Angaben über die Löslichkeit der Harnsäure in Wasser so sehr verschieden sind, so hielt ich es nicht für überflüssig, dieselbe zu bestimmen; zu dem Zwecke wurde reine Harnsäure mit heifsem Wasser gut ausgewaschen, dann in einem Kolben eine halbe Stunde hindurch mit Wasser gekocht, so dafs noch Harnsäure ungelöst blieb, die Flüssigkeit wurde durch ein heifses Filtrum, welches zuvor ebenfalls mit heifsem Wasser

ausgewaschen war, filtrirt, das Filtrat in einem mit gut schliefsenden Glasstöpsel versehenen Glase gewögen, und im Wasserbade abgedampft, der Rückstand bei 110° völlig getrocknet, ähnlich wurde bei allen unten angegebenen Löslichkeitsbestimmungen verfahren.

109,20 Grm. der heifsen Flüssigkeit gaben 0,0585 Harnsäure
109,20 Grm. » » » » 0,0600 »

demnach braucht die Harnsäure 1800 bis 1900 Theile siedendes Wasser zu ihrer Auflösung.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit in kaltem Wasser wurde die gewaschene Harnsäure mit Wasser gekocht, und die Flüssigkeit, nachdem sie 8 Tage in einer Temperatur von 20° gestanden hatte, abfiltrirt.

110,91 Grm. Flüssigkeit gaben 0,0075 Harnsäure
110,91 Grm. » » 0,00725 »

wonach die Harnsäure 14000 bis 15000 Theile Wasser von 20° zu ihrer Auflösung nöthig hat.

Eine kalte Auflösung von Harnsäure wird durch Bleioxydsalze und Silberoxydsalze gefällt.

Dampft man eine klare, heifs gesättigte wäfsrige Lösung von Harnsäure ein, so erhält man Krystalle, die unter dem Mikroskop als deutliche vierseitige Prismen erscheinen.

Neutrales harnsaures Kali.

$$KO + C_5 N_2 H O_2.$$

Die Harnsäure löst sich in Kalilauge leicht auf, die klare Lösung abgedampft läfst, bei hinreichender Menge Aetzkali, während des Abdampfens ein schweres krystallinisches Pulver fallen, welches mit Alkohol gewaschen auf 10 Aeq. Kohlenstoff nahe 2 Aeq. Kali bei der Analyse gab, da der Kohlenstoff, sowie der Wasserstoff bei der Verbrennung zu hoch ausfiel, so wurde

die Darstellung auf eine andere Weise versucht. Eine verdünnte Kalilauge (1 Th. Kali, 15 Th. Wasser) vollkommen frei von Kohlensäure, wurde kalt mit Harnsäure, die zuvor mit Wasser angerührt, so lange versetzt, als sich diese leicht und klar darin löste; die klare Lösung, in einem Kolben zum Kochen erhitzt, wurde mit zwei Volumina kochendem Alkohol von 80 pC. versetzt, die Flüssigkeit bleibt klar, scheidet aber sogleich deutliche büschelförmig gruppirte Nadeln ab, sobald ihr starke Kalilauge zugetröpfelt wird. Die Krystalle werden, nachdem die Flüssigkeit erkaltet, von dem überstehenden Alkohol durch einen Heber getrennt, der Alkohol einige Mal erneuert, dann auf ein Filtrum gegeben, mit Aether ausgewaschen, unter der Luftpumpe von Aether befreit, und in einem von Kohlensäure gänzlich freien Luftstrom völlig getrocknet. Das Auswaschen des Salzes geschah unter einer mit Wasser gesperrten Glocke, indem durch die Kohlensäure der Luft eine Zersetzung des Salzes bewirkt wird. Das Salz bildet ein weifses krystallinisches Pulver von stark alkalischen Eigenschaften, löst sich in 30 bis 40 Theilen siedenden Wassers, ist in Weingeist sehr schwer, in Aether unlöslich, es entwickelt, mit Salzsäure übergossen, keine Kohlensäure, geht durch Einwirkung von Kohlensäure und Wasser in saures Salz über, wird bei 150° bräunlich, in höherer Temperatur schwärzt es sich, schmilzt und kann erst durch lang fortgesetztes Glühen weifs gebrannt werden.

Bei 130° getrocknet gaben I. 0,581 Grm. 0,407 schwefelsaures Kali. II. 0,583 Grm. 0,410 schwefelsaures Kali. III. 0,619 Grm. 0,432 schwefelsaures Kali. Mit chromsauren Bleioxyd verbrannt gaben IV. 0,7775 Grm. 0,692 Kohlensäure und 0,065 Wasser. V. 0,762 Grm. 0,671 Kohlensäure und 0,0615 Wasser. VI. 0,657 Grm. 0,587 Kohlensäure und 0,055 Wasser. VII. 0,5405 Grm. 0,4825 Kohlensäure und 0,044 Wasser. Mit Natronkalk verbrannt gaben VIII. 0,473 Grm. 1,697 Platinsalmiak.

In 100 Theilen :

	Aeq.	ber.	gefunden							
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
KO	1	38,519	37,874	38,022	37,908					
C*)	5	24,486				24,273	24,015	24,365	24,346	
N	2	23,120								22,780
H**)	1	0,816				0,928	0,896	0,930	0,904	
O	2	13,059								

es ergiebt sich hieraus die Formel $KO + C_5 N_2 H O_2$ und das Atomgewicht der hypothetisch wasserfreien Harnsäure zu 941,572 $= C_5 N_2 H O_2$.

1,445 Grm. von dem bei 130° getrockneten Salze wurden mit Wasser befeuchtet und mehrere Tage einer Kohlensäure-Atmosphäre ausgesetzt, dann bei 100° getrocknet hatte sich das Gewicht um 0,194 Grm. vermehrt, es hatten also 100 Th. Salz 13,425 Th. zugenommen. Nehmen 2 Aeq. Salz 1 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Wasser auf, so müssen 100 Th. um 12,65 zunehmen, es werden demnach aus 2 Aeq. $KO + C_5 N_2 H O_2$ nach der Behandlung mit Wasser und Kohlensäure 1 Aeq. kohlensaures Kali und 1 Aeq. $KO + 2 (C_5 N_2 H O_2) + HO$; ersteres läfst sich durch Wasser leicht auswaschen, während letzteres als schwer lösliches Salz zurückbleibt. Es erklärt sich hieraus der Umstand, dafs das Kalisalz nach dem Trocknen schwerer löslich wird, was von Vielen angegeben wurde; — geschieht das Trocknen bei Ausschlufs von Kohlensäure, so behält das Salz seine frühere Löslichkeit.

Saures harnsaures Kali

$$KO + 2 (C_5 N_2 H O_2) + HO.$$

Die Darstellung dieses Salzes ist schon bei der Harnsäure selbst angegeben worden; indem man eine Auflösung von

---

*) Kohlenstoff = 75,00.

**) Wasserstoff = 12,5.

Harnsäure in Kalilauge oder die Auflösung des neutralen Salzes mit Kohlensäure sättigt, fällt das Salz körnig zu Boden; mit Wasser gewaschen, wird es nochmals in kochendem Wasser gelöst, und scheidet sich beim Erkalten als ein flockiger Niederschlag aus, der abfiltrirt, zu einer harten amorphen Masse zusammentrocknet. Das Salz ist in 70 bis 80 Theilen siedenden Wassers, in 780 bis 800 Th. Wasser von 20° auflöslich, in Weingeist und Aether ist es unlöslich und absorbirt keine Kohlensäure; seine wässerige Lösung reagirt neutral, ist geschmacklos, wird durch Salmiak, Barytsalze und Bicarbonate der Alkalien, durch Bleioxydsalze und Silberoxydsalze gefällt; durch schwefelsaure Magnesia wird sie nicht gefällt.

Bei 100° getrocknet der Analyse unterworfen gaben I. 0,249 Grm. 0,120 salpetersaures Kali. II. 0,624 Grm. 0,297 salpetersaures Kali. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben III. 0,411 Grm. 0,429 Kohlensäure und 0,062 Wasser. IV. 0,461 Grm. 0,487 Kohlensäure und 0,0685 Wasser.

In 100 Theilen :

	Aeq.	ber.	gefunden I.	II.	III.	IV.
Kali	1	22,815	22,439	22,161		
Kohlenstoff	10	29,007			28,467	28,69
Stickstoff	4	27,387				
Wasserstoff	3	1,450			1,62	1,65
Sauerstoff	5	19,337.				

Es berechnet sich daraus die Formel $KO + 2 (C_5 N_2 H O_2) + H O$.

Neutrales harnsaures Natron.

$$NaO + C_5 N_2 H O_2.$$

Bei der Darstellung des neutralen harnsauren Natrons wurde ebenso verfahren, wie beim neutralen Kalisalz angegeben worden ist, nur dafs statt zwei Volumina kochenden Alkohols nur

ein Volum genommen wurde; es scheidet sich das Salz in Warzen ab, bei denen jedoch nicht die krystallinische Structur wahrgenommen werden konnte, obgleich die Warzen selbst von der gröfsten Regelmäfsigkeit sind. Mit Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen bildet das Salz ein weifses ziemlich hartes Pulver, ist in 80 bis 90 Theilen heifsen Wassers löslich, unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol; seine wässrige Lösung ist stark alkalisch, absorbirt Kohlensäure aus der Luft, und trübt sich unter Abscheidung von saurem harnsauren Natron. Bei einer Temperatur von 150° wird es zersetzt, in höherer Temperatur schmilzt es und hinterläfst einen schwarzen Rückstand, der nach längerem Erhitzen eine weifse Farbe annimmt.

In einem von Kohlensäure freien Luftstrom bei 100° getrocknet gaben I. 0,603 Grm. 0,374 schwefelsaures Natron. II. 0,802 Grm. 0,494 schwefelsaures Natron; mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben III. 0,6545 Grm. 0,6335 Kohlensäure und 0,1065 Wasser. IV. 0,5655 Grm. 0,547 Kohlensäure und 0,0905 Wasser. V. 0,514 Grm. gaben 113 C.C.M. feuchtes Stickgas von 10,5° C. bei einem Barometerstande von 27''5'''.

In 100 Theilen :

			gefunden				
	Aeq.	ber.	I.	II.	III.	IV.	V.
Natron	1	27,05	27,177	27,003			
Kohlenstoff	5	25,95			26,403	26,380	
Stickstoff	2	24,51					25,150
Wasserstoff	2	1,73			1,809	1,778	
Sauerstoff	3	20,76					

Bei 140° verliert das Salz 3,15 Grm. Wasser, welches 1 Aeq. entspricht, es ergiebt sich daher für das bei 140° getrocknete Salz die Formel $NaO + C_5 N_2 H O_2$, für das bei 100° getrocknete $NaO + C_5 N_2 H O_2 + HO$; es berechnet sich das Atomgewicht der Harnsäure zu 941,572.

1,036 Grm. von dem bei 100° getrockneten Salze wurden mit Wasser befeuchtet einer Atmosphäre von Kohlensäure ausgesetzt, und hatten diese, nachdem sie bei 100° wieder getrocknet worden, 0,103 Grm. an Gewicht zugenommen, diefs macht auf 100 Th. berechnet 9,942 aus. Wird aus 2 ($NaO + C_5 N_2 H O_2 + HO$) — $NaO + 2 C_5 N_2 H O_5 + 2 HO$ und $NaO CO_2$, oder wird 1 Aeq. Kohlensäure aufgenommen, so müssen 100 Th. 9,51 Th. zunehmen; es geht hieraus hervor, dafs das neutrale harnsaure Natron, feucht mit der Luft in Berührung, in saures Salz übergeht, indem sich das Natron des einen Aequivalentes in Carbonat verwandelt, während die damit verbundene Harnsäure an das andere Aequivalent Natron tritt.

Saures harnsaures Natron.

$$NaO + 2 (C_5 N_2 H O_2) + H O.$$

Seine Darstellung gelingt leicht, wenn man in die wässrige Lösung des neutralen Salzes Kohlensäure leitet; man erhält es dann in sehr kleinen Warzen. Versetzt man aber eine kochende Lösung von Harnsäure in Aetznatron mit doppelt kohlensaurem Natron, so scheidet sich das Salz in feinen nadelförmigen Krystallen aus, die, auf ein Filtrum gesammelt mit kaltem Wasser gewaschen, nach dem Trocknen ein sehr leichtes weifses Pulver bilden. Das Salz ist in 123 bis 125 Theilen siedenden Wassers und in 1100 bis 1200 Th. Wasser von 15° auflöslich, die wässrige Lösung reagirt neutral, wird durch Bicarbonate der Alkalien, sowie durch Baryt-, Blei- und Silbersalze gefällt, es ist in Aether und Alkohol unlöslich, und absorbirt keine Kohlensäure.

Bei 100° getrocknet der Analyse unterworfen gaben I. 0,569 Grm. 0,199 schwefelsaures Natron. II. 0,683 Grm. 0,237 schwefelsaures Natron. III. 0,3305 Grm. 0,118 schwefelsaures Natron. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben IV. 0,532 Grm. 0,587

Kohlensäure und 0,102 Wasser. V. 0,461 Grm. 0,5084 Kohlensäure und 0,089 Wasser.

In 100 Theilen :

	Aeq.	ber.	gefunden I.	II.	III.	IV.	V.
Natron	1	15,642	15,325	15,239	15,643		
Kohlenstoff	10	30,012				29,903	30,078
Stickstoff	4	28,337					
Wasserstoff	4	2,000				2,130	2,145
Sauerstoff	6	24,009					

Von dem bei 100° getrockneten Salze wurden 2,557 Grm. auf 170° erhitzt und verloren dabei 0,116 Grm. = 4,536 pC.; diefs entspricht 1 Aeq. Wasser. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben I. 0,536 Grm. 0,611 Kohlensäure und 0,0855 Wasser. II. 0,5315 Grm. 0,6107 Kohlensäure und 0,086 Wasser.

In 100 Theilen :

	Aeq.	ber.	gefunden I.	II.
Natron	1	16,379		
Kohlenstoff	10	31,427	31,345	31,337
Stickstoff	4	29,673		
Wasserstoff	3	1,571	1,797	1,714
Sauerstoff	5	20,951		

Demnach berechnet sich für das bei 170° getrocknete Salz die Formel $NaO + 2\,(C_5\,N_2\,H\,O_2) + HO$; für das bei 100° getrocknete Salz $NaO + 2\,(C_5\,N_2\,H\,O_2) + 2\,HO$.

Saures harnsaures Ammoniak.

$$N\,H_4\,O + 2\,(C_5\,N_2\,H\,O_2) + H\,O.$$

Uebergiefst man Harnsäure mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschufs, so quillt sie beim Erwärmen auf, der Niederschlag auf einem Filtrum gut ausgewaschen, über Kalk getrocknet, bildet eine weifse, harte, amorphe Masse die sich in Wasser vollstän-

dig, aber sehr schwer auflöst, die Auflösung reagirt sauer. Mit Salzsäure erhitzt quillt der getrocknete Niederschlag auf, und scheidet nach einiger Zeit Harnsäure als ein schweres krystallinisches Pulver ab. Das über Kalk getrocknete Salz wurde bei 100° völlig getrocknet. Mit Kupferoxyd verbrannt gaben I. 0,4825 Grm. 0,576 Kohlensäure und 0,1685 Wasser. II. 0,611 Grm. 0,7315 Kohlensäure und 0,2155 Wasser. Mit Natronkalk verbrannt gaben III. 0,404 Grm. 2,390 Platinsalmiak.

In 100 Theilen :

			gefunden		
	Aeq.	ber.	I.	II.	III.
Kohlenstoff	10	32,291	32,55	32,649	
Stickstoff	5	38,111			37,645
Wasserstoff	7	3,767	3,879	3,918	
Sauerstoff	6	25,833			

Daraus berechnet sich die Formel $N\ H_3 + C_{10}\ N_4\ H_4\ O_6 = N\ H_4\ O + 2\ (C_5\ N_2\ H\ O_2) + H\ O$.

Suspendirt man Harnsäure in kochendem Wasser und fügt während des Kochens Ammoniak im Ueberschufs hinzu, so bilden sich feine nadelförmige Krystalle, die durchaus verschieden sind von denen der Harnsäure; auf einem Filtrum gesammelt, trocknen sie über Kalk zu einem sehr leichten Pulver. Diese über Kalk getrockneten Krystalle bis 140° erhitzt, wurden der Analyse unterworfen, gaben mit Kupferoxyd verbrannt I. 0,590 Grm. 0,704 Kohlensäure und 0,203 Wasser. II. 0,667 Grm. 0,7905 Kohlensäure und 0,231 Wasser. Mit Natronkalk verbrannt gaben III. 0,374 Grm. 2,133 Platinsalmiak, IV. 0,338 Grm. 2,019 Platinsalmiak.

In 100 Theilen :

			gefunden			
	Aeq.	ber.	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	10	32,291	32,542	32,321		
Stickstoff	5	38,111			37,856	37,924
Wasserstoff	7	3,767	3,822	3,847		
Sauerstoff	6	25,833				

0,7055 Grm. wurden mit Salzsäure so lange erhitzt, bis sich die Harnsäure als schweres Pulver abgesetzt hatte; die Flüssigkeit wurde, nachdem sie 24 Stunden in der Kälte gestanden hatte, filtrirt, das Gewicht der Harnsäure bestimmt, das Filtrat mit Platinchlorid eingedampft, und aus dem erhaltenen Platinsalmiak das Ammoniumoxyd berechnet; ich erhielt 0,6325 Harnsäure gleich 0,565 hypothetisch wasserfreier Harnsäure und 0,843 Platinsalmiak.

In 100 Theilen :

	Aeq.		berechnet		gefunden
Ammoniumoxyd	1	—	14,08	—	13,722
Harnsäure (wasserfrei)	2	—	81,08	—	80,08
Wasser	1	—	4,84		

Eine heifse Auflösung von saurem harnsaurem Kali mit Salmiak versetzt, gab einen weifsen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen, vom Filtrum genommen und nochmals mit Wasser gekocht wurde, wodurch er stark aufquoll; über Kalk getrocknet mit Kupferoxyd verbrannt gaben I. 0,3720 Grm. 132 C.C.M. feuchtes Stickgas von 33° bei einem Barometerstand von 27″4,5‴. II. 0,541 Grm. mit Kali gekocht und das entweichende Ammoniak in Salzsäure aufgefangen gab 0,06625 Platinsalmiak.

In 100 Theilen :

			gefunden		
	berechnet		I.		II.
Ammoniumoxyd	14,08	—		—	14,359
Stickstoff	38,111	—	37,23.		

Kocht man Harnsäure mit überschüssigem Ammoniak und vielem Wasser und filtrirt die Flüssigkeit, so scheidet sich nach dem Erkalten eine weifse käsige Masse ohne krystallinische Structur aus. Es war die Frage, ob dieser Niederschlag saures Salz im feuchten Zustande sey, oder ob derselbe erst beim Trocknen dazu würde. Zu dem Zwecke wurde das Verhältnifs der Harnsäure zum Ammoniumoxyde auf die Weise bestimmt, dafs der feuchte Niederschlag mit Salzsäure erhitzt wurde, die Harnsäure

abfiltrirt, und im Filtrat durch Platinchlorid das Ammoniumoxyd bestimmt. Ich erhielt I. auf 0,372 Harnsäurehydrat 0,434 Platinsalmiak = 0,0509 Ammoniumoxyd. II. auf 0,378 Harnsäurehydrat 0,438 Platinsalmiak = 0,0513 Ammoniumoxyd. Nach dem ersten Versuche sind in dem feuchten Niederschlage auf 1 Aeq. Ammoniumoxyd 2,26 Aeq. Harnsäure, nach dem zweiten Versuche auf 1 Aeq. Ammoniumoxyd 2,28 Aeq. Harnsäure enthalten, woraus hervorgeht, dafs das aus der wäfsrigen ammoniakalischen heifsen Lösung sich ausscheidende Salz ein saures ist.

Ueber Kalk in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd I. 0,557 Grm. 0,659 Kohlensäure und 0,196 Wasser. Mit Natronkalk verbrannt gaben II 0,490 Grm. 2,944 Platinsalmiak = 0,1869 Stickstoff. III. mit Salzsäure zersetzt gaben 0,630 Grm. 0,5575 Harnsäurehydrat = 0,498 wasserfreier Harnsäure und 0,731 Platinsalmiak = 0,0857 Ammoniumoxyd.

In 100 Theilen :

	Aeq.		berechnet		gefunden I.		gefunden II.
Kohlenstoff	10	—	32,29	—	32,265	—	
Stickstoff	5	—	38,11		„		38,145
Wasserstoff	7	—	3,77	—	3,909	-	„
Sauerstoff	6	—	25,83		„		„

	Aeq.		berechnet		gefunden
Ammoniumoxyd	1	—	14,080	—	13,609
Harnsäure	2	—	81,077	—	79,04
Wasser	1	—	4,843.		

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dafs die Harnsäure mit dem Ammoniak unter allen Umständen, wo solche mit vielem Wasser in Berührung kommen, ein saures Salz bildet, für welches sich die Formel $NH_4O + 2(C_5N_2HO_2) + HO$ berechnet.

Eine kochende Lösung von Harnsäure, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, kann man bis auf $^1/_8$ ihres Volums eindampfen, ohne dafs sie sich trübt, es entweicht während

des Aufwallens der Flüssigkeit Ammoniak, die Flüssigkeit fängt an sauer zu reagiren und zuletzt stark an zu schäumen; beim schnellen Abkühlen läfst sie Harnsäure fallen; erneuert man das Wasser während des Kochens, so gelingt es, das Ammoniak vollständig zu entfernen, die Harnsäure scheidet sich während des Kochens in deutlichen Krystallen aus, welche unter dem Mikroscop als vollkommen durchsichtige vierseitige Prismen, theils mit gerader Endfläche, theils mit vierflächiger, auf den Flächen aufgesetzter, Zuspitzung, erscheinen. Wird das Wasser nicht erneuert, so scheidet sich mit der Harnsäure auch harnsaures Ammoniak in Warzen aus, es scheint daher die Zersetzung des Salzes langsam zu gehen, ja wenn die Flüssigkeit sehr concentrirt wird und das Schäumen beginnt, so entweicht kein Ammoniak, was erst wieder stattfindet, wenn Wasser hinzugefügt wird.

Es war zu vermuthen, dafs Harnsäure, welche ich als das Hydrat betrachte, trocknes Ammoniak aufnehmen müfste, es wurde daher über trockne Harnsäure trocknes Ammoniak geleitet, doch fand sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als bei 100° und bei 170° keine Gewichtszunahme statt. Es war noch zu ermitteln, wie viel die Harnsäure beim Uebergiefsen mit Ammoniakflüssigkeit und nachherigem Trocknen an Gewicht zunimmt, 0,938 Harnsäure bei 100° getrocknet mit überschüssigem Ammoniak eingetrocknet nahmen 0,094 an Gewicht zu, oder 100 Theile nehmen 10,021. 2,6945 Harnsäure nahmen bei einem andern Versuche 0,2785, oder auf 100 berechnet 10,336 an Gewicht zu. Nach der Formel $N H_4 O + 2 (C_5 N_2 H O_2) + H O$ müssen 100 Theile 10,176 an Gewicht zunehmen, indem nämlich an 2 Aeq. Harnsäurehydrat 1 Aeq. Ammoniak tritt.

Um die Löslichkeit des harnsauren Ammoniaks im Wasser zu bestimmen, wurde Harnsäure mit Wasser und überschüssigem Ammoniak gekocht, nachdem die Flüssigkeit 24 Stunden in der Kälte gestanden, wurde sie filtrirt, mit Salzsäure versetzt und

aus der gewogenen Menge Harnsäure das Ammoniaksalz berechnet.

238 Grm. Flüssigkeit gaben 0,105 Grm. Harnsäure, in 238 Grm. kaltem Wasser bleiben aber gelöst 0,015 Harnsäure, wonach die gesammte in der Flüssigkeit enthaltene Harnsäure 0,120 Grm. betrüge, diese entsprechen 0,1480 harnsaurem Ammoniak, wonach 1 Th. harnsaures Ammoniak 1608 Th. Wasser von 15° zur Auflösung nöthig hat; eine kochend gesättigte Lösung von Harnsäure in Wasser darf daher mit Ammoniak versetzt beim Erkalten nicht getrübt werden, was der Versuch bestätigte.

Saure harnsaure Magnesia

$$MgO + 2\,(C_5\,N_2\,H\,O_2) + 7\,H\,O.$$

Eine gesättigte heifse Auflösung von saurem harnsaurem Kali mit schwefelsaurer Magnesia versetzt bleibt längere Zeit klar; nach 2 bis 3 Stunden setzen sich warzenförmig gruppirte Krystalle mit seidenartigem Glanz ab, die häufig auf der Oberfläche schwimmen. Diese Krystalle wurden mit Wasser gewaschen, dann mit heifsem Wasser aufgelöst, wozu eine bedeutende Menge Flüssigkeit mehr nöthig war, als die, woraus sie angeschossen waren (ich vermuthe, dafs diese warzenförmig gruppirten Krystalle ein Doppelsalz sind); aus der heifsen Auflösung scheiden sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle in bedeutender Menge aus; diese mit kaltem Wasser gewaschen bilden getrocknet ein eichtes Pulver, welches bei 180° bräunlich wird, bei stärkerer Hitze verbrennt es unter Zurücklassung eines weifsen Rückstandes. Die Krystalle sind in Weingeist und Aether unlöslich, lösen sich in 150 bis 170 Theilen siedendem und in 3500 bis 4000 Theilen kaltem Wasser auf, die Auflösung reagirt neutral.

Bei 100° getrocknet der Analyse unterworfen gaben I. 0,5485 Grm. 0,138 schwefelsaure Magnesia. II. 0,520 Grm. 0,1345 schwefelsaure Magnesia. III. 0,532 Grm. 0,136 schwefelsaure

Magnesia. Mit Kupferoxyd verbrannt gaben IV. 0,3325 Grm. 0,3115 Kohlensäure und 0,1175 Wasser. V. 0,4085 Grm. 0,387 Kohlensäure und 0,147 Wasser.

In 100 Theilen:

	Aeq.	ber.	gefunden I.	II.	III.	IV.	V.
Magnesia	1	8,82	8,557	8,731	8,695		
Kohlenstoff	10	25,61				25,550	25,836
Stickstoff	4	24,18					
Wasserstoff	9	3,84				3,926	3,998
Sauerstoff	11	37,55.					

Daraus ergiebt sich die Formel $MgO + 2 (C_5 N_2 H O_2) + 7 H O$.

Es konnte möglich seyn, dafs das Salz Kali enthielte; defshalb wurden 0,273 des nach dem Glühen des Salzes mit Schwefelsäure erhaltenen Rückstandes in Wasser gelöst, und mit essigsaurem Baryt gefällt, ich erhielt 0,521 schwefelsauren Baryt, 0,273 schwefelsaure Magnesia müssen geben 0,522 schwefelsauren Baryt, woher das Salz als völlig frei von Kali zu betrachten ist.

Von der bei 100° getrockneten harnsauren Magnesia wurden 0,9065 Grm. einer Temperatur von 170° ausgesetzt und verloren 0,174 Grm. = 19,195 pC. 19,205 pC. Wasser entsprechen 5 Aeq. Wasser, wonach für das bei 170° getrocknete Salz die Formel $MgO + 2 (C_5 N_2 H O_2) + 2 H O$ anzunehmen ist.

Saurer harnsaurer Kalk.

$$CaO + 2 (C_5 N_2 H O_2) + 3 H O.$$

Man erhält den sauren harnsauren Kalk durch Vermischen einer Lösung von Chlorcalcium mit einer heifsen Lösung von saurem harnsaurem Kali, er scheidet sich als ein weifser amorpher Niederschlag aus; ist das harnsaure Kali etwas alkalisch, so gelingt es häufig, nadelförmige, zu Warzen gruppirte Krystalle

zu erhalten (wahrscheinlich ein Doppelsalz). Der saure harnsaure Kalk ist in Wasser sehr schwer löslich; enthält das Wasser Chlorkalium, so wird die Löslichkeit sehr erhöht. Zur Analyse wurde der aus der Auflösung des sauren harnsauren Kali's durch Chlorcalcium entstandene Niederschlag, nachdem er mit heifsem Wasser gut ausgewaschen worden, genommen. Bei 100° getrocknet gaben I. 0,7315 Grm. 0,243 schwefelsaure Kalkerde. II. 0,647 Grm. 0,212 schwefelsaure Kalkerde. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben III. 0,293 Grm. 0,315 Kohlensäure und 0,071 Wasser. IV. 0,3765 Grm. 0,406 Kohlensäure und 0,089 Wasser.

In 100 Theilen:

			gefunden			
	Aeq.	ber.	I.	II.	III.	IV.
Kalkerde	1	13,615	13,796	13,609		
Kohlenstoff	10	29,176			29,354	29,408
Stickstoff	4	27,547				
Wasserstoff	5	2,431			2,692	2,626
Sauerstoff	7	27,231				

Diese Zahlen entsprechen der Formel $CaO + 2 (C_5 N_2 H O_2) + 3 H O$.

Saurer harnsaurer Baryt

$$BaO + 2 (C_5 N_2 H O_2) + 3 H O.$$

Man erhält den sauren harnsauren Baryt durch Vermischen einer heifsen Auflösung von saurem harnsaurem Kali mit einer Auflösung von Chlorbarium im Ueberschufs, er schlägt sich als weifses amorphes Pulver nieder; mit heifsem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet, gaben I. 0,764 Grm. 0,350 schwefelsauren Baryt. II. 0,744 Grm. 0,3435 schwefelsauren Baryt; mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben III. 0,550 Grm. 0,4785 Kohlensäure und 0,105 Wasser. IV. 0,5675 Grm. 0,4945 Kohlensäure und 0,115 Wasser.

In 100 Theilen :

	Aeq.	ber.	gefunden I.	II.	III.	IV.
Baryt	1	30,114	30,006	30,165		
Kohlenstoff	10	23,604			23,727	23,764
Stickstoff	4	22,286				
Wasserstoff	5	1,967			2,121	2,250
Sauerstoff	7	22,030.				

Dies entspricht der Formel $BaO + 2 (C_5 N_2 H O_2) + 3 H O$.

Der harnsaure Baryt ist in Wasser unlöslich, ebenso in Weingeist und Aether, verbrennt leicht ohne zu schmelzen. Kohlensaurer Baryt, mit Harnsäure gekocht, entwickelt reichlich Kohlensäure.

Saurer harnsaurer Strontian.

$$Sr O + 2 (C_5 N_2 H O_2) + 3 HO.$$

Man erhält ihn durch Vermischen einer Lösung von Chlorstrontium mit einer heifsen Lösung von saurem harnsaurem Kali, er bildet ein weifses amorphes Pulver, ist in kochendem Wasser etwas auflöslich, unlöslich in Weingeist und Aether, verbrennt leicht. Bei 100° getrocknet gaben I. 0,598 Grm. 0,242 schwefelsauren Strontian. II. 0,7575 Grm. 0,306 schwefelsauren Strontion. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben III. 0,459 Grm. 0,440 Kohlensäure und 0,097 Wasser. IV. 0,4675 Grm. 0,449 Kohlensäure und 0,1005 Wasser.

In 100 Theilen :

	Aeq.	ber.	gefunden I.	II.	III.	IV.
Strontian	1	22,570	22,808	22,767		
Kohlenstoff	10	26,152			26,142	26,192
Stickstoff	4	24,692				
Wasserstoff	5	2,179			2,347	2,388
Sauerstoff	7	24,408.				

Diese Zahlen entsprechen der Formel $SrO + 2(C_5 N_2 H O_2) + 3 HO$.

Harnsäure und Bleioxyd.

Wird eine gesättigte Lösung von saurem harnsaurem Kali mit Bleizucker im Ueberschufs versetzt, so fällt sogleich ein weifser schwerer Niederschlag, der mit heifsem Wasser gut ausgewaschen, nach dem Trocknen ein leicht zerreibliches Pulver bildet, welches in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich ist, leicht verbrennt und ein Gemenge von metallischem Blei und Bleioxyd zurückläfst. Die Bestimmung des Bleioxydes wurde vorgenommen, indem das Salz mit verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Alkohol und Schwefelsäure versetzt wurde, das entstandene schwefelsaure Bleioxyd wurde mit Alkohol gewaschen. Bei 100° getrocknet gaben I. 0,5565 Grm. 0,304 schwefelsaures Bleioxyd. II. 0,801 Grm. 0,4365 schwefelsaures Bleioxyd. Mit Kupferoxyd verbrannt gaben III. 0,906 Grm. 0,7105 Kohlensäure und 0,1250 Wasser.

In 100 Theilen :

	Aeq.	ber.	gefunden I.	II.	III.
Bleioxyd	1	39,812	40,185	40,087	
Kohlenstoff	10	21,413			21,387
Stickstoff	4	20,218			
Wasserstoff	4	1,427			2,532
Sauerstoff	6	17,130.			

Daraus berechnet sich die Formel $PbO + 2(C_5 N_2 H O_2) + 2 H O$; doch läfst sich diefs auch als ein Gemenge von neutralem harnsaurem Bleioxyd mit Harnsäure betrachten $= (PbO + C_5 N_2 H O_2 + H O)$ und $(C_5 N_2 H O_2 + H O)$.

Das bei 100° getrocknete Salz auf 160° erhitzt verliert nicht an Gewicht.

Bei der Fällung einer Auflösung des neutralen Kalisalzes

mit Bleizucker wurde ein Salz erhalten, welches auf 5 Aeq. Kohlenstoff nahe 1 Aeq. Bleioxyd gab, doch enthielt dasselbe Essigsäure, wefshalb die Darstellung auf andere Weise versucht werden mufs.

Harnsäure und Kupferoxyd.

Wird eine Auflösung von saurem harnsaurem Kali mit Kupfervitriol versetzt, so entsteht ein grüner Niederschlag, der durch lang fortgesetztes Waschen mit kaltem Wasser nicht frei von Kali erhalten werden konnte; mit Wasser ausgekocht nahm derselbe eine braune Farbe an, das Abwaschwasser reagirte sauer, und liefs Harnsäure beim Erkalten fallen. Nachdem das heifse Abwasohwasser die saure Reaction verloren, wurde der Niederschlag über Schwefelsäure getrocknet, dabei ging seine braune Farbe in die violette über, er liefs sich leicht zerreiben und zeigte unter dem Mikroscop keine krystallinische Structur. Bei 140° getrocknet der Analyse unterworfen gaben; I. 0,511 Grm.0,219 Kupferoxyd. II. 0,515 Grm. 0,220 Kupferoxyd. Mit Kupferoxyd verbrannt gaben III. 0,824 Grm. 0,650 Kohlensäure und 0,1135 Wasser.

In 100 Theilen :

			gefunden		
	Aeq.	ber.	I.	II.	III.
Kupferoxyd	3	41,378	42,857	42,718	
Kohlenstoff	10	20,855			21,513
Stickstoff	4	19,692			
Wasserstoff	4	1,390			1,530
Sauerstoff	6	16,723.			

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor bei 140° 5,57 pC. Wasser; 5,888 pC. entsprechen 3 Aeq. Wasser, mithin ist die Formel des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gleich $3\ CuO + 2\ (C_5\ N_2\ H\ O_2) + 5\ H\ O$, während das bei 140° getrocknete Salz durch die Formel $3\ CuO + 2\ (C_5\ N_2\ H\ O_2) + 2\ H\ O$ ausgedrückt werden kann, oder als ein Gemenge von 2 Aeq. Harnsäurehydrat mit 3 Aeq. Kupferoxyd zu betrachten ist.

Harnsaures Silberoxyd.

Versetzt man eine Auflösung von saurem harnsaurem Kali mit einem Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich ein gelatinöser weifser Niederschlag ab, der nach kurzer Zeit eine dunkle Farbe annimmt, erwärmt man die Flüssigkeit vorher, so tritt die Schwärzung des Niederschlages bei Ueberschufs von Silberoxydsalz sogleich ein. Fällt man aber das harnsaure Kali unvollständig, so behält der Niederschlag seine weifse Farbe, selbst beim Trocknen. Der Niederschlag läfst sich seiner gelatinösen Beschaffenheit wegen sehr schwer auswaschen, um so mehr, da man, ohne ihn zu zersetzen, kein heifses Wasser anwenden darf. Nach sehr lange fortgesetztem Waschen (14 Tage) wurde der Niederschlag getrocknet und der Analyse unterworfen, gab aber auf 23,73 pC. Silberoxyd, 9,008 pC. Kali. Es wurde die Darstellung des Silberoxydsalzes mehreremal versucht, jedoch immer enthielt ein weifses Salz mehrere Procente Kali.

Auf die so eben beschriebenen Verbindungen der Harnsäure mit Metalloxyden lege ich kein Gewicht, doch bin ich überzeugt, dafs es bei Anwendung des neutralen Kalisalzes gelingen wird, Metalloxydsalze darzustellen, welche den Salzen der Alkalien entsprechen. Berzelius sagt in seinem Lehrbuche Bd. IX S. 415 : »Die schwach saure Eigenschaft der Harnsäure begründet, dafs dieselbe, sowie die Borsäure, fette Säuren u. s. w. vorzugsweise saure Salze bildet, deren neutrale Salze durch Wasser zersetzt werden, wenn die Base darin löslich ist, mit Zurücklassung eines schwer löslichen, zweifach harnsauren Salzes.« In wie fern diese Ansicht durch vorliegende Resultate eine Bestätigung findet, glaube ich nicht näher erörtern zu müssen, durch die Auffindung der neutralen Salze der Alkalien ist ein leichtes Mittel gegeben, die Frage vollständig zu erledigen.

Ueber die Veränderungen, welche vegetabilische Nahrung und Fett während der Verdauung erleiden;

von Dr. *Robert D. Thomson.*

(Gelesen vor der Philosophical Society zu Glasgow den 5. Febr. 1845.)

Verdauung des vegetabilischen Eiweifses und des Fetts. — Vor fast drei Jahren theilte mir Dr. A. Buchanan die Thatsache mit, dafs er schon öfters ein weifses Ansehen des Blutserums beobachtet habe, wenn das Individuum, von dem es genommen, zufolge irgend einer Affektion geblutet, deren Natur jedoch so begrenzt war, dafs sie nicht mit der Verdauung und dem Appetit zusammenhing. Ich hatte jedoch keine Gelegenheit, dieses besondere Serum zu untersuchen, bis zu Ende 1843, wo Dr. Buchanan so gütig war, einiges zu meiner Verfügung zu stellen. Die Flüssigkeit war dünner Milch ähnlich und bedeckte sich beim Stehenlassen mit einem weifsen Rahm von dichterer Beschaffenheit als der in der Flüssigkeit vertheilte. Beim Filtriren blieb ein Theil des Rahms auf dem Filter, während die durchgelaufene Flüssigkeit immer noch ein milchiges Ansehen behielt, obgleich sie einer beträchtlichen Menge ihrer festen Theilchen beraubt war. Dr. Buchanan bemerkte indessen, dafs beim Sättigen des Serums mit Kochsalz sich die weifse Materie in gröfseren Mengen oder wenigstens in dichteren Massen sammele, dafs sie sich dann in Gestalt einer rahmigen Schicht auf die Oberfläche erhebe, die bei monatlanger Aufbewahrung ihre physikalischen Eigenschaften nicht ändere. Ich fand, dafs die weifse Materie, sowohl die durch das Filter, als die durch Kochsalz getrennte, Spuren einer Substanz enthielt, die in Weingeist und Aether unlöslich, in kaustischem Kali gelöst, alsdann mit essigsaurem Bleioxyd einen

schwarzen Niederschlag von Schwefelblei gab (Vauquelin's Probe). Die weifse Materie enthielt demnach Eiweifs. Diese Resultate führten zu einer Reihe von Versuchen über die Wirkung der Nahrung bei Thieren und so auch bei Menschen, aus welchen hervorgeht, dafs die weifse Farbe des Serums in gesunden Thieren von der Zuführung der Nahrung in das System abhängt. Das Nähere von ein oder zwei Versuchen wird diesem Schlufs einen bestimmten Gesichtspunkt geben. Es war zu diesem Zweck nothwendig, die Charaktere des Serums bei einem Individuum zu beobachten, welches so lange keine Nahrung berührt hatte, als nöthig war, um die Spuren des vorigen Mahls verschwinden zu machen. Am 10. März wurden einem dreifsigjährigen Manne, der vom vorhergehenden Abend bis um 6 Uhr keine Nahrung genommen, oder 18 Stunden nach dem Mahle, 2 Unzen Blut abgelassen. Das Blut liefs man nach der gebräuchlichen Weise durch Stehen gerinnen; das Serum war von blafsgelber Farbe und vollkommen klar und hell. Nach dem Aderlafs verspeiste das Individuum 24 Unzen eines consistenten Puddings aus 2 Theilen Weizenmehl und 1 Theil Schweineschmalz, mit Salz gewürzt. Um 3 Uhr Nachmittags oder 3 Stunden, nachdem die Nahrung genossen war, wurden dem Manne 7 Unzen Blut gelassen und die Gerinnung wie gewöhnlich bewerkstelligt.

Das Serum war weifslich und undurchsichtig, beim Erwärmen wurde es durchsichtiger, wie es schien durch theilweise Auflösung der festen Theilchen, aber in Wirklichkeit durch das Schmelzen der fetten Materie, die dem Serum beigemischt war. Die ganze Flüssigkeit war syrupähnlich und sehr schwer, das specifische Gewicht 1029,8. Die durchschnittliche Dichtigkeit, wie wir sie in den physiologischen und chemischen Werken finden, ist 1026,5 — Thomson — 1027 bis 1029 — Müller. Aber bei den Versuchen über das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit wurde auf den Gesundheitszustand des Menschen nicht ge-

nug geachtet und besonders in ähnlichen Fällen, wie der beschriebene, kann in Hinsicht auf die Dichtigkeit des Serums kein Schlufs gemacht werden, als nur durch Vergleichung mit einem Normalzustand. Beim Filtriren des Serums blieb ein Theil der weifsen Materie zurück, während das durchgelaufene sein milchiges Ansehen noch beibehielt, aber das interessanteste Ergebnifs bei diesem Versuch war, dafs beim Trocknen das Filter eine bedeutende Menge öliger Materie eingesogen hatte. Die weifse Substanz auf dem Filter war Eiweifs oder Fibrin ähnlich.

Da das eben erwähnte Verhalten einen so bestimmten Unterschied zwischen dem Serum vor und dem nach eingenommener Nahrung feststellt, so war es zu erforschen und zu bestimmen, wie lange das Blut sein milchiges Ansehen beibehalte. Defswegen wurden um 6 Uhr oder 6 Stunden nach dem Mahle dem Individuum zum drittenmale 7 Unzen Blut abgelassen. Das Serum war diefsmal sehr milchig und schied beim Stehenlassen eine beträchtliche Menge weifsen Rahmes an der Oberfläche ab, welcher ausgeprefst und geprüft werden konnte. Auf dem Filter blieb ein kleiner Theil eiweifsartiger Substanz hängen; das Serum ging mit milchiger Farbe durch dasselbe, aber kein eingesogenes Fett konnte daran entdeckt werden. Durch eine sorgfältige Prüfung dieser Probe von Serum mittelst Jod und Chlor konnte keine Spur von Amylum entdeckt werden, und diefs führte zu den Entdeckungen, welche weiter unten auseinandergesetzt sind. Die Schlüsse, welche aus dem vorhergehenden abgeleitet werden können, scheinen demnach zu seyn: 1) dafs das Serum eines Individuums in einer gewissen Zeitperiode nach dem Einnehmen des Mahls klar und hell ist und mit den Beschreibungen übereinstimmt, welche in den angesehensten physiologischen Werken sich finden. 2) Dafs in drei Stunden nach dem Mahle, wenn die Nahrung eiweifsartige Materien nebst Fett oder Oel enthielt, das Eiweifs zu erscheinen beginnt, während eine ziemliche Menge Fett verhältnifsmäfsig zu dem in den Magen eingeführten

Eiweifs im Blute existirt, und 3) dafs in 6 Stunden, wenn die Menge des Eiweifses noch nachgewiesen werden kann, das Fett vergleichungsweise verschwunden ist, ein Schlufs, welcher mit den Eigenschaften dieser Substanzen übereinstimmt, in so fern als wir wissen, dafs einige Arten von Fett nahe bei der Temperatur des Körpers schmelzen und folglich in einem Zustande sind, um nach ihrer Einführung in den Magen sogleich mit Hülfe des Wassers in die Blutcirkulation überzugehen, einer Flüssigkeit, welche mit grofser Leichtigkeit die Häute der Eingeweidekanäle durchdringen zu können scheint.

Die Art und Weise auszumitteln, in welcher die Nahrung in die Cirkulation eingeht, ist schwerlich das Gebiet des Chemikers. So scheint sie zur Zeit ihres Erscheinens in dem Kreislauf des Bluts zu existiren, ohne irgend eine Veränderung des Zustandes erlitten zu haben, welchen sie in dem Magen besafs; auch ist kein einleuchtender Vorwurf gegen den Schlufs vorhanden, dafs die Nahrung direct durch die Blutgefäfse aus dem Nahrungskanal absorbirt wird. Zur Bestätigung der schon beschriebenen Versuche wurden sie an niederen Thieren wiederholt, welche indefs einzeln aufzuzählen unnöthig wäre, da sie alle zu denselben Resultaten führten. In den meisten Fällen wurden Kälber mit Hafergrütze und Milch gefüttert und in verschiedenen Zwischenräumen geschlachtet. Das Serum des Thieres, wenn es 3 — 6 Stunden nach der Fütterung getödtet war, fand sich milchig und liefs einen fettigen Fleck auf dem Filterpapier zurück, wenn die Menge von genossener Milch oder fetter Materie beträchtlich war.

Es ist schon oft beobachtet worden, dafs das Serum diabetischer Kranken ein milchiges Ansehen zeige und den Umstand, dafs die Krankheit und das weifse Serum nebeneinander existirten, betrachtete man als Beleg, dafs die Krankheit die Ursache der weifsen Farbe des Serums sey, aber Dr. Buchanan bemerkte sehr richtig, dafs die grofse Menge Nahrung, welche die

mit dieser Kranheit behafteten Individuen verzehren, Rechenschaft über die zeitweise Gegenwart so bedeutender Mengen eiweifsartiger und fetter Materien in dem Blute giebt.

Ich habe vor kurzem Gelegenheit gehabt, diese Form des Serums zu studiren und habe keinen Grund gefunden zu dem Schlufs: Das Blut Diabetischer, was sein milchiges Ansehen anbelangt, sey kränker; als das gesunder Individuen nach einem reichlichen Mahle. In dieser Krankheit ist der Appetit stark und der Magen viel Nahrung zu fassen fähig, ein hinreichender Grund für den so sehr überladenen Zustand des Serums.

Veränderungen, welche das Stärkmehl bei der Verdauung erleidet. — Da es bei diesen Untersuchungen über die Veränderungen, welche während der Verdauung im Magen vorgehen, eine Sache von Wichtigkeit ist, aller Verwirrung der Phänomene vorzubeugen, so mufste die Nahrung bei den jetzt zu beschreibenden Versuchen so einfach wie möglich gewählt werden. Es wurden Thiere zu diesem Zweck nur mit vegetabilischer Nahrung versehen, ein für allemal eine Suppe oder ein wohlgekochtes Gemenge von Mehl und Wasser. Bei den Versuchen über die freie Magensäure, so wie sie schon oft beschrieben worden sind, wurden vielleicht die Resultate nicht gehörig berücksichtigt, welche einer verschiedenen Beschaffenheit der Nahrung ihre Entstehung verdanken. So erwarten wir natürlich die Producte der Verdauung des Stärkmehls verschieden von denen des thierischen Eiweifses und Faserstoffs, da wir wissen, dafs Milchsäure durch eine Umsetzung des Amylums sich erzeugen kann, während die genannten thierischen Stoffe diese Entmischung nicht erleiden. So sammelt sich z. B. bei der Behandlung der Stärke im Grofsen eine saure Flüssigkeit auf der Oberfläche der Gefäfse, in welchen die Stärke aufgelöst worden war, und beim Stehenlassen von Haferhülsen mit Wasser entsteht eine saure Flüssigkeit, in beiden Fällen eine Folge von Milchsäurebildung auf Kosten des Stärkmehls, und bei dem sogenannten Sauerkraut

wird dieselbe Säure auf ähnliche Weise erzeugt. Es liegt nicht in der Absicht dieser Zeilen, die Natur der Säure zu besprechen, welche während der Verdauung animalischer Nahrungsmittel sich im Magen zeigt, sondern blofs die Resultate einer Reihe von Versuchen über die Veränderungen, welche die vegetabilischen Stoffe und das Stärkmehl während der Verdauung erleiden, auseinanderzusetzen.

Es genügt festzustellen, dafs ich niemals eine flüchtige Säure in dem Magen von Thieren gefunden habe, welche thierische Nahrung genossen, während in diesen Fällen immer eine Säure gefunden wurde, die bei 100° und oft bei einer noch beträchtlich höheren Temperatur nicht flüchtig war.

Die saure Reaction des Magensaftes während der Verdauung scheint keiner unabänderlichen Regel unterworfen zu seyn, wie aus dem folgenden Versuch hervorgehen möchte. Am 11. Juli 1844 enthielten die verschiedenen Mägen eines Schafes, das 24 Stunden nach der Fütterung, welche aus Gras bestand, getödtet worden war, 2 — 3 Pfund einer fein vertheilten grünen Materie von breiartiger Consistenz, gänzlich ohne alle, sowohl alkalische, als saure Reaction. Die breiartigen Massen wurden in jedem der Mägen mit demselben verneinenden Resultat geprüft; sie wurden darauf miteinander gemischt, mit destillirtem Wasser verdünnt und filtrirt, immer jedoch ohne eine Wirkung auf das Reagenzpapier auszuüben. Die Erfahrung lehrt uns, dafs wir bei der Untersuchung auf eine flüchtige Säure im Magen Sorgfalt auf die Art der Destillation verwenden müssen, in so fern als bei Anwendung freien Feuers unter der Retorte salpetersaures Silberoxyd die Anwesenheit von Salzsäure in der Vorlage anzeigt. Das folgende Experiment unterstützt diese Annahme und möchte wohl bei den Resultaten anderer Experimentatoren in Rechnung kommen, besonders bei denen Blondlet's. Der Mageninhalt eines Hundes, welcher mit Suppe aus Hafermehl und Wasser, die eine saure Reaction zeigte, gefüttert worden war, wurde

mit destillirtem Wasser gemischt und filtrirt. Die Flüssigkeit über freiem Feuer erhitzt, lieferte ein Destillat von saurer Reaction, welches mit salpetersaurem Silberoxyd eine Trübung gab, die bei überschüssiger Salpetersäure nicht verschwand. Es wurde ausgemittelt, dafs erstere Reaction durch die Gegenwart einer organischen Säure bedingt war, letztere schrieb sich von der Verflüchtigung salzsauren Ammoniaks, in Folge zu grofser Erhitzung, her. Um auf genügende Weise die Gegenwart einer flüchtigen Säure zu bestimmen, ist es nothwendig, die Contenta des Magens im Wasserbade zu destilliren. Defswegen wurde folgender Versuch im Juni 1844 angestellt: ein Schwein wurde mit Laub und Gras gefüttert und eine halbe Stunde danach getödtet. Der Magen wurde geöffnet und so viel als möglich von dem Flüssigen abgegossen. Die feste Masse wurde alsdann mit kaltem destillirtem Wasser digerirt. Beide Flüssigkeiten wurden filtrirt und gemischt; jede besafs vor der Mischung eine saure Reaction. Um es zu vergewissern, ob die Angabe eines französischen Physiologen (Blondlet's) richtig sey, nämlich: dafs die Magensäure nicht mit Kreide gesättigt werden kann, wurde eine Portion irischen Kalksteines in Salzsäure gelöst und nach dem Ausfällen der phosphorsauren Salze durch Ammoniak, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, gewaschen und geglüht. Ein Ueberschufs dieses kohlensauren Kalks wurde alsdann zu dem filtrirten Magensaft gesetzt und die Mischung 24 Stunden lang öfters umgerührt. Sie wurde filtrirt und vollständig neutral gefunden. Ich habe diesen Versuch öfters und an verschiedenen Arten von Magensaft mit demselben Erfolg wiederholt, und kann Blondlet's davon abweichende Angabe nur aus dem Umstand herleiten, dafs er die Neutralisation der Flüssigkeit in der Wärme vornehmen wollte, wo bei Anwesenheit von Essigsäure und Milchsäure diese Säuren bei höherer Temperatur nicht vollkommen gesättigt werden. Fabrikanten haben nämlich bei der Holzessigsäure gefunden, dafs man diese Säure bei einer

ihrem Kochpunkt naheliegenden Temperatur nicht mit Kreide allein, sondern nur durch einen angemessenen Zusatz von Kalkmilch sättigen kann. Blondlet zog aus diesem Versuch den Schlufs, dafs der Magen seine Säure der Gegenwart von saurem phosphorsauren Kalk verdanke.

Da die beschriebenen Versuche nun nicht mit den Resultaten des französischen Physiologen übereinstimmen, so ist einleuchtend, dafs sie seine Schlüsse nicht unterstützen. Da nun die Thatsache, welche für die Gegenwart der Phosphorsäure als freier Magensäure spricht, widerlegt war, so war es nöthig, eine andere Ursache der sauren Reaction der Magenflüssigkeit aufzufinden. Es war daher nothwendig, die Theorie der Verdauung mit Hülfe der Salzsäure, wie sie durch Prout aufgestellt ist, zu prüfen. Der Mageninhalt eines Schweines, welches zwei Stunden vor seinem Tode mit Grütze gefüttert worden, wurde mit kaltem, destillirtem Wasser vermischt und filtrirt. Sechs gemessene Unzen dieser Flüssigkeit, welche ganz klar und hell war, wurden aus einer Retorte im Wasserbade destillirt. Die Destillation dauerte mehrere Stunden; 3 Unzen waren übergegangen, welche den eigenthümlichen Geruch solcher Flüssigkeiten besafsen und Lackmusaufgufs schwach rötheten. Die 3 Unzen, welche in der Retorte blieben, besafsen eine stark saure Reaction und gaben keine Anzeige von der Gegenwart von Essigsäure, mittelst Eisenchlorid, zu erkennen. Von 12 Unzen einer anderen Portion Magensaft wurden mit Hülfe des Wasserbades 4 Unzen abdestillirt, welche sich eben so wie die vorhergehenden verhielten, aber keine Spur von Salzsäure konnte mit Silberlösung entdeckt werden. Mit dem Rückstand in der Retorte wurden drei Versuche gemacht, um den möglichen Betrag der Salzsäure zu bestimmen, in der Voraussetzung, dafs der vorhergehende Versuch nicht mit völliger Gewifsheit ihre Abwesenheit beweise.

Drei gleiche Portionen Magensaft wurden, zu 2 Unzen jede, abgemessen.

1) Zu der ersten Portion wurde Silberlösung gesetzt, bis sie nichts mehr niederschlug, alsdann Salpetersäure und gekocht. Der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und bestimmt.

2) Die zweite Portion wurde abgedampft zur Trockne, geglüht, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Silbersolution gefällt und bei Ueberschufs von Salpetersäure gekocht.

3) Der dritte Theil wurde genau mit Aetzkali neutralisirt, eingedampft und geglüht, der Rückstand gelöst und mit Silber gefällt. Die Resultate dieser Versuche sind in folgender Tabelle aufgestellt:

	Chlorsilber.		Chlor.		Chlorwasserstoff.
I.	7,81	—	1,952	—	2,00
II.	7,17	—	1,790	—	1,84
III.	7,97	—	1,990	—	2,04 *).

Die Uebereinstimmung zwischen dem ersten und dritten Versuch zeigt, dafs in dem ersten keine organische Substanz mit dem Silber verbunden war, welches durch das Chlor allein niedergeschlagen wurde, und dafs die Gegenwart von freier Salzsäure nicht erwiesen ist. Der Schlufs mufs sogar entgegengesetzt gezogen werden, da, wenn irgend Salzsäure durch Kali neutralisirt wurde, der dritte Versuch eine kleinere Quantität von Chlorsilber, wegen der Verflüchtigung von Salmiak, hätte geben müssen. Das Kali, welches bei dem dritten Versuche zugesetzt wurde, nehme ich als verbunden mit einer organischen Säure an; das gebildete Salz wurde beim Einäschern zersetzt und das Kali band das Chlor, welches anfangs mit Ammoniak in Verbindung war. Dafs Salmiak oder ein anderes flüchtiges Chlorid vorhanden war, geht aus dem zweiten Versuch hervor. Es ist bekannt, dafs Dr. Prout aus ähnlichen Versuchen den

*) In dieser Tabelle ist das Atomgewicht des Silbers zu 13,5, das des Chlors zu 4,5, des Wasserstoffs zu 0,125, des Sauerstoffs zu 1 angenommen.

Schlufs gezogen, dafs freie Chlorwasserstoffsäure in dem Magen während der Verdauung vorhanden ist. Jener ausgezeichnete Chemiker unterliefs den zuerst beschriebenen Versuch und konnte unter diesen Umständen nichts Befriedigendes erhalten. Der Magensaft wurde bei seinen Versuchen keiner Hitze ausgesetzt, in welcher die eiweifsartige Materie gerann und sich abschied, wodurch das Resultat in so fern complicirt wurde, als eine Verbindung des Silberoxyds mit Eiweifs entstehen konnte. In dem Magensaft dagegen, welchen ich benutzte, war nichts gegenwärtig als gelöste Stärke, Dextrin und Zucker, welche mit Salpetersäure gekocht, keine unlösliche Verbindungen bilden. Es ist defswegen möglich, dafs in den Versuchen Prout's, welcher den ganzen Betrag des Chlors in der Magenflüssigkeit durch Uebersättigen mit Kali, Glühen und Niederschlagen mit Silber bestimmte, sich Cyankalium bilden konnte, und wenn die Vorsichtsmafsregeln unterlassen werden, mit Salpetersäure zu kochen, Cyansilber neben dem Chlorid niedergeschlagen werden konnte, indem dieses in der Kälte von Salpetersäure nicht gänzlich zersetzt wird. Die nun beschriebenen Versuche beweisen indefs die Abwesenheit von freier Chlorwasserstoffsäure, wenn vegetabilische Nahrung verbraucht war. Die Schlüsse Prout's mögen angewandt werden können, wenn die Nahrung verschieden ist. Die beschriebenen Versuche scheinen zu beweisen, dafs keine freie Salzsäure in dem Magen eines Thiers existirt, welches mit Mehl gefüttert wird, da keine Säure überdestillirt erhalten werden konnte, selbst nahe bei der Temperatur, bei welcher die hinreichend concentrirte Säure kocht, und da die Flüssigkeit der Retorte in dem Mafse saurer wird, als die Destillation vorschreitet. Ein Theil der Flüssigkeit in der Retorte wurde zur Trockne eingedampft und bis zu einer Temperatur über 300° F. erhitzt, ohne saure Dämpfe auszustofsen. Der Rückstand in destillirtem Wasser aufgenommen, hatte immer noch seine saure Reaction beibehalten. Die Lösung des Rückstandes war leicht durch kohlen-

sauren Kalk zu sättigen, sie wurde nicht durch Chlorcalcium niedergeschlagen, die Abwesenheit von saurem phosphorsauren Kalk und von freier Schwefelsäure andeutend. Bei einem anderen Versuch wurde der Magensaft auf die gehörige Weise mit Alkohol und Zinkoxyd behandelt, es wurden prismatische Krystalle, mit denen des milchsauren Zinkoxyds übereinstimmend, erhalten, aber in zu geringer Menge, um sie der Analyse unterwerfen zu können. Die vorstehenden Versuche scheinen indefs zu zeigen, dafs die freie Magensäure bei der Verdauung vegetabilischer Stoffe zum wenigsten keine andere als Milchsäure seyn kann.

Um die Natur der flüchtigen Säure zu bestimmen, welche in ziemlich geringer Menge vorhanden ist, wurde eine Portion Magenflüssigkeit destillirt und das erhaltene Product in drei verschiedenen Vorlagen aufgesammelt. Die Charaktere, durch Lackmusinfusion bestimmt, waren folgende :

Erstes Destillationsproduct	1	Unze betragend,	*hellroth.*
Zweites "	1½	" "	*blafsroth.*
Drittes "	1	" "	*schwachroth.*

Es schien hiernach, dafs der gröfste Theil der flüchtigen Säure zuerst überging und der Betrag derselben in der Retorte sich bei fortschreitender Destillation verminderte, ein Beweis, dafs die Acidität nicht von der Zersetzung der Milchsäure oder von ihrer Ueberführung durch Wasserdampf abhängt, sondern viel eher von der Gegenwart von Essigsäure, deren Menge indessen so unbedeutend war, dafs sie bei Zusatz von kohlensaurem Natron nicht einmal Aufbrausen verursachte.

Der Magen enthält Dextrin und lösliches Stärkmehl, während der Verdauung von Amylum. — Es wurde schon erwähnt, dafs kein Amylum in dem Serum des Bluts entdeckt werden konnte nach einer aus Mehlspeisen bestehenden Mahlzeit.

Wenn ein Thier mit Grütze gefüttert, sein Mageninhalt mit Wasser versetzt, wohl umgerührt und stehen gelassen wird, so

nimmt die überstehende Flüssigkeit mit Jodtinktur eine blaue Farbe an, ist sie filtrirt, eine rothe, als Anzeige der Gegenwart von Dextrin oder der löslichen Modification des Amylums. Ich habe indefs manchmal gefunden, dafs ein lösliches Amylum in der Magenflüssigkeit enthalten ist, wenn weder eine blaue noch rothe Farbe durch Jod hervorgebracht wurde. Es scheint ein Punkt von einiger Wichtigkeit, zu bestimmen, ob der Uebergang von Stärkmehl in Dextrin auf einmal in dem Magen vor sich geht, oder ob die Veränderung schon vor der Einnahme der Nahrung geschehen ist. Ich kochte defswegen eine Quantität Hafermehl mit destillirtem Wasser über eine halbe Stunde und filtrirte es. Ich erhielt entschiedene Anzeigen von der Gegenwart des Dextrins in der filtrirten Flüssigkeit. Es mag defswegen vielleicht erlaubt seyn zu behaupten, dafs einer der wesentlichsten Zwecke des Kochens der ist, die Umwandlung des Amylums in Dextrin und lösliche Stärke zu erleichtern, daher es von Wichtigkeit ist, eine beträchtliche Zeit lang zu kochen, wenn einige der härteren Arten von amylumartigen Nahrungsmitteln, wie Reis, Sago, Tapioca etc. als Speisen gebraucht werden. Das lösliche Stärkmehl wurde, nachdem das Eiweifs durch Koaguliren mittelst Kochens von der Magenflüssigkeit getrennt war, durch Abdampfen zur Trockne im Wasserbade erhalten und Zucker und Oel mittelst Alkohol hinweggenommen.

Es besafs folgende Zusammensetzung :

I.	7,29	gaben	9,86	Kohlensäure	und	4,05 Wasser.
II.	7,11	»	9,54	»	»	4,03 »
III.	13,93	»	7,97	Wasser.		

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	—	—	36,88	—	36,59
Wasserstoff	6,31	—	6,17	—	6,29
Sauerstoff	—	—	56,95	—	57,12.

Diese Zusammensetzung stimmt nicht mit derjenigen des Amylums, aufser in Hinsicht auf den Kohlenstoff, bevor die Sub-

stanz getrocknet war, übereinstimmend mit den Versuchen Prout's. Aber in Bezug auf den Wasserstoff stimmt es weder mit dem Stärkmehl, noch mit dem Stärkzucker überein. Bei dem letzten Versuch war chlorsaures Kali dem Kupferoxyde beigemischt.

Zucker im Magen und Blut. — Die vorhergehenden Versuche zeigen, dafs eine Materie unmittelbar zwischen Stärkmehl und Zucker in dem Magen existirt. Versuche zur Ermittelung des Zuckers in diesem Eingeweide sind nicht nöthig, da alle Mehlsorten ihn enthalten. Da er nun in dem Magen vorhanden ist, so sollte man erwarten, dafs er in die Blutgefäfse übergehen und in der circulirenden Blutmasse zu entdecken wäre. Dafs Gährung in manchen Säften des Körpers erregt werden kann, ist lange schon durch Tiedemann und Gmelin gezeigt. Dr. Buchanan erhielt im Laufe des vorigen Winters Spuren von Kohlensäure durch Gährung des Serums, und ich wiederholte die Versuche mit demselben Erfolg. Ich fand es nothwendig, bei so delikaten Versuchen sorgfältig zu seyn, damit keine Quelle der Täuschung die Resultate verwirre, und um einen Beweis von der Gegenwart des Zuckers im Blute zu bekommen, war es nöthig, zur Wage zu greifen. Zu diesem Zweck gebrauchte ich folgenden Saccharometer. Er bestand aus zwei leichten Kölbchen oder Fläschchen, durch eine gekrümmte Röhre verbunden, in der Weise der von Berthier, um Baryt durch Kohlensäure niederzuschlagen, und der neuerlich von Will und Fresenius zur Alkalimetrie gebrauchten. Das zu prüfende Serum wird in einer der Flaschen abgewogen, während in der anderen Barytwasser sich befindet, in welches die Röhre taucht. Es wird Hefe mit der Flüssigkeit gemischt, die Verbindung zwischen den Kolben hergestellt und der ganze Apparat in eine warme Atmosphäre (70° F.) gesetzt. Die Gährung beginnt schnell, wenn Zucker gegenwärtig ist und die übergehende Kohlensäure schlägt den Baryt nieder. In zwölf Stunden wird die Wirkung zu Ende seyn, der das Serum haltende Kolben wird

erhitzt, um die Kohlensäure durch Wasserdämpfe überzutreiben. Das kohlensaure Salz wird dann auf ein Filter geworfen, gewaschen, geglüht und gewogen. 49 kohlensaurer Baryt entsprechen 22,5 Zucker. Mittelst dieses Processes wurde gefunden, dafs das Serum eines Schweines, welches wenigstens zwölf Stunden gehungert hatte, dann mit Grütze gefüttert und 3 Stunden danach getödtet worden war, von 1000 Grain 0,80 Grain kohlensauren Baryt lieferte, 2,57 Zucker entsprechend. Bei einem anderen Versuche wurde das Serum des Schweins benutzt, aus dessen Magen das beschriebene lösliche Amylum erhalten worden war.

520,27 Grains Zucker gaben 0,68 kohlensauren Baryt, entsprechend 4,19 Grains Zucker.

Die Menge des Bluts im menschlichen Körper zu 24 Pfund gesetzt, hätten wir 61,68 Grains nach dem ersten und 100,56 Grains nach dem zweiten Versuch in dem Blutumlauf. Es ist hierbei nothwendig, das Serum zuerst unter den Recipienten der Luftpumpe, oder in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas zu bringen, um die darin aufgelöste Kohlensäure zu entfernen. Im September 1844, da Prof. Liebig England besuchte, theilte ich ihm die Thatsache über das von mir in dem Magen beobachtete Dextrin und über den Zucker im Blute mit, und er unterrichtete mich von der, von Pettenkofer aufgefundenen, Probe auf Zucker mittelst Galle und Schwefelsäure. Ich fand nun, dafs bei Zusatz von Schwefelsäure zu diabetischem Harn ohne Einmischung von Galle die Oberfläche der Flüssigkeit eine rothe Farbe annahm, ein Ergebnifs, woran indefs die Gegenwart von Galle im Harn schuld seyn mochte, wenn gleich einiger Grund vorhanden ist, eine rothe Farbe, durch die Wirkung von Schwefelsäure auf gar viele organische Materien erzeugt, zu erwarten, besonders bei Anwesenheit öliger Substanzen, wobei manchmal ein schönes Farbenspiel auftritt. Es mag defswegen zugestanden werden, dafs die Methode, welche ich angewandt habe, um die Gegen-

wart des Zuckers darzuthun, unumstöfslicher als alle andere vorgeschlagene Processe ist, und hierzu kommt noch der Vortheil, das Gewicht des gelösten Zuckers sich verschaffen zu können. Die Umwandlung von Amylum während der Verdauung in den löslichen Zustand und zuletzt in Zucker, scheint ein Verbindungsglied zwischen der von Pelouze beobachteten Thatsache, die Bildung der Buttersäure auf Kosten von Zucker und den Ansichten Liebig's, in Bezug auf die Herleitung des Fetts des thierischen Systems von dem Amylum der Nahrung zu seyn, da wir finden, dafs der Umwandlungsprocefs in einer so frühen Periode der Verdauung schon anfängt.

Wir sind fähig, diesen Vorgang in zwei Processe zu theilen, der eine, der im Magen, der andere, welcher in dem Gefäfssystem vor sich geht und eine rationelle Erklärung über die Auflösung der Nahrungsmittel zu geben, statt der mystischen Ausdrücke, welche anstatt zu erläutern, zuletzt nur die Naturerscheinungen dunkler machen.

Es würde leicht seyn, manche wichtige Folgerung aus den in diesen Zeilen enthaltenen Thatsachen zu ziehen, ich begnüge mich mit folgenden Schlüssen:

1) Wenn eiweifsartige Stoffe vegetabilischen Ursprungs und Fett in den Magen eingeführt werden, so sind sie bald danach im Blut zu finden.

2) Während der Verdauung mehlartiger Nahrung kann keine freie Salzsäure entdeckt werden.

3) Dextrin und lösliche Stärke existiren in dem Magen, während der Verdauung zuvor verkochten Stärkmehls.

4) Zucker ist im Magen vorhanden und ebenso in dem Blut, während und bald nach der Verdauung mehlartiger Substanzen.

Ueber die Production von Ackerboden und Dünger durch die niederen Pflanzenklassen;

von *Demselben.*

(Aus dem »Quarterly Journal of agriculture« Januarheft 1845 mitgetheilt.)

Der innige Zusammenhang der Pflanzen mit dem Boden mochte wohl schon frühe, wie man vermuthen könnte, zur Würdigung der Thatsache, dafs die Pflanzen Nahrungsmittel aus dem Boden aufnehmen, geführt haben. Jethro Tull aber sagt, dafs vor ihm (1732) Niemand diesen Gegenstand behandelt, und er defshalb genöthigt war, eine neue Bezeichnung zu erfinden, um seine Meinung über die Aufnahme unorganischer Nahrung durch die Pflanzen auszudrücken.

Der von ihm gewählte Ausdruck war »Pasture (Weide) der Vegetabilien;« da er völlig überzeugt war, dafs die Pflanzen, welche auf der Oberfläche der Erde wachsen, und von welchen das Vieh lebt, ihre eigene Nahrung zuerst von der Erde erhalten müfsten. Unter Pasture verstand Tull nicht die Nahrung selbst, sondern die Oberfläche (Schichte), von welcher die Pflanzen ihre Nahrung empfingen. Er verstand darunter die Zwischenräume der Theilchen des Bodens, zwischen welchen sich nach seiner Ansicht die Wurzelfasern der Pflanzen befanden, um feine Theilchen des Bodens durch die geeigneten Gefäfse aufzusaugen.

Er bewies, dafs Felsen oder fester Boden (Boden ohne Zwischenräume) nur wenig Nahrung abgeben können, und dafs die Fruchtbarkeit der Erde im Verhältnifs mit ihrer porösen Beschaffenheit steht, oder mit andern Worten, dafs jene durch grofse Zertheilung der Erde erhöht wird. Nach seiner Versicherung wird die Erde blofs durch Feuer und die Wurzeln von Pflanzen unfruchtbar; verhinderte man daher das Wachsthum auf einem Boden, so wird letzterer immer fruchtbarer werden.

Das Pflügen und Eggen, die Einwirkung der Sonne, des Frostes, des Wassers, das Pulverisiren, bezwecken alle, die Fruchtbarkeit der Erde zu erhöhen, vorausgesetzt, dafs die Wirkung von Feuer und Pflanzen ausgeschlossen bleibt. Durch die scharfsinnige Entdeckung dieser Quelle der Pflanzennahrung verdrängte Tull die Virgilische Ackerbaumethode aus England, und führte dadurch einen neuen Zeitabschnitt in der Wissenschaft herbei, von welchem alle neueren Verbesserungen in der Agrikultur ausgehen.

Sehr zu bewundern ist, dafs ein so scharfsinniger Mann, wie Lord Kames, sich bemühen konnte, die ausgezeichnete Lehre Tull's durch die alte Vorstellung zu verdrängen, der Boden sey blofs bestimmt die Pflanze aufrecht zu erhalten und das zur Nahrung nöthige Wasser zu liefern. Kirwan war einer der ersten Chemiker, welche Pflanzenaschen untersuchten, nach ihm kamen Saussure und Davy, welche nachwiesen, dafs die unorganischen Bestandtheile der Vegetabilien zu ihrem Bestehen nothwendig sind. Saussure schien aber der vegetabilischen Materie des Bodens keinen andern Nutzen zuzuschreiben, als den, die Wurzeln der Pflanzen mit unorganischen Körpern in flüssiger Form zu versorgen, ungeachtet er die Bemerkung machte, dafs der Sauerstoff der Luft dem Humus Kohlenstoff entzieht. Aufser Kohlenstoff giebt der Humus gleichzeitig seinen Sauerstoff und Wasserstoff in der Form von Wasser, und zuletzt noch ein in Wasser lösliches Extract ab. Daher hielt er die Dammerde oder den Humus bei gewöhnlicher Temperatur gänzlicher Zersetzung fähig, während doch das lösliche Extract, der Rückstand des zersetzten Humus, in gewissem Verhältnisse zu seiner Fruchtbarkeit beiträgt, wegen des Gehaltes an allen Bestandtheilen von Pflanzenaschen.

Aus diesen Ansichten erhellt, dafs Saussure keine Vorstellungen hatte, wie sie in der Humustheorie ausgesprochen sind, welche letztere in Schweden entstand, von da nach Deutsch-

land kam und viele Anhänger fand, in England aber nie Eingang fand. Liebig hat, wie bekannt, die Basis dieser höchst unwahrscheinlichen Theorie grofsentheils vernichtet, und wesentlich beigetragen, uns mit genaueren Beobachtungen über die Natur des Düngers zu versehen, durch den Beweis, dafs der Werth des Düngers mehr von den unorganischen, als von den organischen Bestandtheilen desselben abhänge.

Beweis zu Gunsten unorganischen Düngers.

Die Humustheorie, welche annimmt, dafs verweste vegetabilische Materie in Wasser gelöst durch Pflanzen assimilirbar ist, und diese gröfstentheils mit fester Nahrung versieht, scheint durch eine Klasse von Pflanzen, die sogenannten Flechten, welche auf unsern Bergen, Bäumen und Mauern so häufig sind, gerechtfertigt zu werden. Die Botaniker glaubten, dafs diese niedere Pflanzengattung der Wurzeln entbehre, und die scheinbaren Wurzeln, welche diese Pflanzen an den Felsen und Bäumen festhalten, nur zur Befestigung derselben, und nicht dazu dienten, die Pflanzen mit Nahrung zu versehen, was nach dieser Annahme lediglich der Luft zugeschrieben wurde. Wäre diese Ansicht begründet, so folgte daraus, dafs diese Pflanzen keinen Bestandtheil des Felsens enthalten könnten, mit andern Worten, dafs die Flechten aller unorganischer Bestandtheile beraubt seyen, und dafs, wenn die Humustheorie unrichtig ist, die durch Zerstörung der Flechten entstehende Dammerde zur Ernährung nachfolgender Vegetabilien untauglich sey. Jetzt sieht man die Flechten allgemein als Erzeuger eines zum Gedeihen der Pflanzen sehr tauglichen Bodens an, und daher scheinen sie der Humustheorie einen starken Beweis abzugeben. Die vergangenes Jahr im Laboratorium zu Glasgow angestellten Versuche aber haben unzweifelhaft dargethan, dafs die Flechten sehr gegen die Humustheorie sprechen, und beleuchten in schöner Weise, wie die niedersten Glieder des Pflanzenreichs zu den grofsartigen Wer-

ken der Natur beitragen. Unsere Versuche beweisen auch, gegen die Meinung der Botaniker, dafs die Flechten kräftigere Wurzeln, als Bäume oder Kräuter haben müssen, und dafs unter allen Pflanzengattungen ihre Kraft, unorganische Stoffe aufzusaugen und zu assimiliren, nur von dem, von allen Seiten mit einer nahrungsreichen unorganischen Atmosphäre umgebenen Meergrase übertroffen wird.

Wohl wufste man, dafs einige Flechten einen oder zwei unorganische Bestandtheile enthalten, aber man betrachtete diefs als einzelne Thatsachen, und die Chemiker scheinen die unorganischen Bestandtheile in dieser Pflanzenklasse nicht für wesentlich gehalten zu haben. Nach dem Glühen von 50 Grm. einer sorgfältig gesammelten Probe von *Parmelia parietina*, der gelben, gewöhnlich Felsen und Bäume überziehenden Mauerflechte, blieben 3,4 Grm. Asche zurück; bei einem andern Versuche gaben 40 Grm. derselben Pflanze 2,7 Grm. Asche, und bei einem dritten lieferten 7 Grm. des frischen, nicht unmittelbar mit dem Felsen in Berührung gewesenen Krautes ein Skelett von der Form der Flechte, welches 0,47 Grm. wog und aus Kieselsäure, Eisen, phosphorsauren Salzen etc. bestand. Diese drei Versuche gaben folgende Aschenprocente :

I.		II.		III.
6,8	—	6,75	—	6,71.

Zwei Analysen der Asche einer bedeutenden Quantität dieser Pflanzen, bei welchen ich von meinen Schülern David und James Murdoch von Stirling unterstützt wurde, gaben folgende Resultate :

	I.	II.
Kieselsäure	68,46	64,62
Schwefelsäure, phosphorsaure Alkalien und Chlornatrium	0,75	—
Eisenoxyd, phosphorsaures Eisenoxyd und phosphors. Kalk	22,04	34,55
Kohlensaurer Kalk	8,75	—

Die Gegenwart der Phosphorsäure wurde hierbei durch Digestion des Ammoniakniederschlages mit Essigsäure, wobei das phosphorsaure Eisenoxyd zurückblieb, bestimmt. Diese und

die folgenden Versuche wurden vom Herbste bis zu Anfang des Winters 1843 *) angestellt, und es ist bemerkenswerth, dafs die Resultate in Bezug auf die Gegenwart von Phosphorsäure durch Analysen, welche in Giefsen gemacht und im Juni dieses Jahres (diese Annal. Juni 1844 pag. 393) veröffentlicht wurden, bestätigt sind. Ebenso fällt bei der Vergleichung der Analysen derselben, aber an verschiedenen Orten gewachsenen Flechte auf, dafs die auf Felsen sich von den auf Baumstämmen gewachsenen durch einen weit gröfsern Kieselsäuregehalt auszeichnen. Zu Giefsen gab die vorsichtig mit einigen andern von einem Apfelbaume genommene Flechte 50 pC. Kieselsäure, während doch der Betrag dieses Bestandtheils in obigen Analysen nahezu 70° ist. Die zur Analyse verwendeten Proben waren aber auch auf den Glimmerschieferfelsen von Dunoon an dem Ausflufs des Clyde gesammelt, wo ihren Wurzeln vollständige Zufuhr von Kieselsäure geboten war. Diese Resultate stimmen mit der Beobachtung von Saussure, dafs Pflanzen, welche in einer von kieselsäurereichen Felsen bezogenen Dammerde wachsen, (unter denselben Umständen) Aschen liefern, welche weniger Kalk und mehr Kieselsäure enthalten, als auf Kalkboden gezogene. Nachdem die Thatsachen, so verschieden sie nach den vorhergehenden Versuchen zu erwarten standen, in Bezug auf eine Flechte entwickelt sind, gehen wir unmittelbar zur Untersuchung verschiedener anderer Arten über. Eine Probe von Parmelia saxatilis, der grauen, auf Felsen und Deichen häufigen Flechte, an den Ufern des Venacharsee's, wo sie von den Einwohnern sehr häufig gebraucht wird, um mit Hülfe einer Alaunbeize wollene Zeuge roth zu färben, gesammelt, wurde der Analyse unterworfen. Zweihundert Grane davon gaben 7,8 Gr. aus denselben Bestandtheilen, wie die oben analysirte, bestehende Asche. Eine

*) Proceedings of the Philosophical Society of Glasgow, vol. I. pag. 185.

Anzahl anderer Arten, welche ich der Güte des Hrn. Balfour, Professors der Botanik, verdanke, gaben bei der Analyse ähnliche Resultate. Folgende Tabelle enthält einige Bestimmungen, bei welchen ich von meinem Schüler, Hrn. Georg Aitken von Glasgow unterstützt wurde:

	lösliche Salze in 100		unlösl. Salze in 100		Asche in 100
Cladonia rangiferina	9,75	—	2,71	—	12,47
Scyphophorus pyxidatus		—		—	6,09
» bellidiflorus	0,59	—	0,59	—	1,18
Ramalina scopulorum	0,33	—	3,84	—	4,18
Parmelia omiphalodes	0,33	—	7,79	—	8,12
» saxatilis		—		—	6,91
» parietina		—		—	6,75
Cetraria islandica		—		—	1,84.

Die Aschen dieser verschiedenen Arten auf die gewöhnliche Weise untersucht, bestanden aus den beschriebenen unorganischen Bestandtheilen, nämlich aus Kieselsäure, Eisenoxyd, phosphorsaurem Eisenoxyde, phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk.

Wichtigkeit der niedern Pflanzenklassen in der Natur.

Diese Beispiele genügen vielleicht, um daraus den Schlufs zu ziehen, dafs diese Pflanzen keine Ausnahme von der in dem Pflanzenreich herrschenden Regel machen, nach welcher unorganische Bestandtheile zum Leben der sie assimilirenden Pflanzen nothwendig sind, ebenso wie bei den Thieren, deren Bildung ohne erdige und lösliche Salze unmöglich ist. Diese Ansicht über die Zusammensetzung der Flechten giebt uns Aufklärung über die Rolle, welche diese niedern Pflanzenklassen in dem Haushalte der Natur spielen. In feuchten Klimaten sind sie die nie fehlenden Bewohner der dürren Felsen, und auch die tropischen Steinmassen entbehren sie nicht. Alle Jahreszeiten und alle Klimate, die glühende Hitze des Aequators und die Kälte

auf den höchsten Bergen scheinen ihrer Entwicklung nicht hinderlich zu seyn.

Interessant ist es, die Wichtigkeit ihrer großen Ausbreitung in der Natur durch chemische Forschungen nachzuweisen. Erhebt sich aus der Tiefe des Oceans ein neues Land, so sind die ersten organischen Wesen, welche sich darauf ansiedeln, einige von denjenigen Pflanzen, welchen wir eben unsere Aufmerksamkeit widmen. Die unfruchtbare harte und steinige Insel ist zur Aufnahme lebendiger Wesen untauglich, bis sie sich mit fruchtbarem Boden bedeckt; diefs geschieht nun durch Zerfallen der felsigen Massen, woraus die Insel besteht, durch Einwirkung von Feuchtigkeit und Hitze, welche durch andere atmosphärische Einflüsse unterstützt wird. Die niedern Pflanzenklassen gewinnen aufserdem noch dadurch an Wichtigkeit, dafs sie nicht allein die Theilchen der Felsen mechanisch trennen, sondern auch die wirksamsten ihrer zur Nahrung tauglichen Bestandtheile daraus aufsaugen, und so die zum Bestehen von Vegetabilien nothwendigen Materien auf die Oberfläche bringen. Diese Pflanzen unterliegen, wie andere Vegetabilien, der Zerstörung, und machen einer neu entstehenden Generation Platz, welche fortfährt, den Felsen ähnliche Bestandtheile zu entziehen. Durch Fortsetzung dieses Prozesses wird die vormals unfruchtbare Masse mit einer Schichte Dammerde bedeckt, welche dem durch das Gewässer des Oceans oder durch umherstreifende Vögel darauf gebrachten Saamen zur Entwicklung dient. Diefs Alles giebt aber keinen Grund ab, nach der früheren Ansicht anzunehmen, dafs die Dammerde auf die Pflanzen durch ihren Gehalt an Humus, als einer Quelle flüssiger Nahrung, wirkt, sondern man kann aus oben angeführten Versuchen entnehmen, dafs die durch den Lebensprozefs und die Zerstörung der so oft verachteten Flechten auf der Oberfläche der Felsen entstandene Dammerde nur durch den Gehalt einer grofsen Menge der besten, sorgfältig von ihnen gesammelten und verwendeten Nahrung einen Einflufs auf

höhere Pflanzenklassen ausüben kann. Diefs zeigt sich besonders in folgender von mir nach der Untersuchung von Lima-, Sapanholz und Seegras berechneten Tabelle, in welcher die Zusammensetzung von 1000 Gr. einer jeden Pflanze angegeben ist :

	Lima	Sapan	Flechten	Algen
Organische Bestandtheile	971,25	987,08	932,5	875,3762
Unorganische »	28,75	12,92	67,5	124,7238

Die Zusammensetzung der Flechten wurde hier nach der gelben Mauerflechte und des an unsern Sümpfen so häufigen isländischen Mooses bestimmt, während das enorm grofse Seegras bei der Expedition unter James Rofs, von Dr. Joseph Hooker vom Cap Horn mitgebracht war. Dafs Seegras eine solche Menge salziger Bestandtheile enthält, kann nicht auffallen, da ihm das Wasser des Oceans, von welchem es überall umgeben ist, eine unerschöpfliche Menge Nahrung darbietet, die es durch jede seiner Poren einsaugen kann. Anders verhält sich diefs bei den Flechten, welche blofs theilweise mit dem Elemente, woraus sie ihre Nahrung ziehen, in Verbindung stehen. Für Botaniker mufs es eine interessante Aufgabe seyn, die Beschaffenheit der Wurzeln oder der mit der Nahrung in Berührung stehenden Glieder der Flechten zu bestimmen, und diefs scheint in Vergleichung mit andern Pflanzenklassen von ziemlicher Bedeutung zu seyn.

Verfahren, die Gegenwart von Pflanzennahrung in Felsen zu entdecken.

Die Untersuchung der Flechten hat nun nicht allein die naturgemäfseste Ansicht über die wahre Beschaffenheit des Düngers bestätigt, sondern uns auch über die Natur der Felsen und ihre nützlichen Bestandtheile, welche auch unsere Riesenberge dem Landmanne nutzbar machen können, wichtigen Aufschlufs gegeben. Eine Analyse von Flechten von irgend einem

Felsen leitet uns zur Entdeckung, künstlichen Dünger aus Phosphaten und andern Nahrungsmitteln in gröfster Menge darzustellen, da die Gegenwart dieser Körper in den Flechten ein sicherer Beweis ist von der Gegenwart derselben Substanzen in den Felsen, auf welchen jene gewachsen sind. Unser concentrirter Dünger in der Form von Guano, Knochenerde etc. kann nicht lange ausreichen, aber man tröstet sich bei dem Gedanken, dafs in unsern Felsen Nahrung für Pflanzen, aus welchen jene concentrirten Dünger ursprünglich entstanden sind, und welche uns mit Vorrath an Dünger versehen, vorhanden ist. Es scheint unnöthig, die Phosphate aus dem sie enthaltenden Gesteine durch weitläuftige chemische Operationen auszuziehen, sondern man kann die Massen, in welchen die Analyse einen nicht unbedeutenden Gehalt an diesen Salzen nachweist, geradezu im gepulverten Zustande als Dünger anwenden. Auf dieselbe Art kann man auch in Hinsicht der Alkalien zum Zwecke des Ackerbaues verfahren. Viele von unsern Steinarten, wie Trapp und Granit, welche einen bedeutenden Gehalt an Alkalien haben, und unter atmosphärischen Einflüssen sehr schnell zerfallen, können ebenfalls als Pulver angewandt werden. Grofse Massen von Trapp, zur Ausbesserung der Strafsen von Glasgow gebrochen, waren nach einigen Monaten zu feinem Sande zerfallen. Jedermann kennt auch den zur Porzellanfabrikation verwendeten Cornish Thon, welcher durch schnelle Zersetzung des Feldspaths in dem Granit von Cornwall entsteht, und dessen Bildung von dem Abfall einer grofsen Menge von Alkali begleitet seyn mufs. Alles diefs beweist, dafs die Ackerbautreibenden nicht in Verzweiflung zu kommen brauchen, da ihnen die Chemie unerschöpfliche Düngerquellen anweist; und da alle fruchtbare Bodenarten aus der ihnen zunächst liegenden Schichte entstanden seyn müssen, so ist einleuchtend, dafs man auf ganz einfache Weise neuen Ackerboden darstellen kann.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Untersuchungen

werden, wie ich hoffe, Licht verbreiten über die wichtige Rolle, welche die niedern Pflanzenklassen in dem Haushalte der Natur spielen, und zugleich den letzten Beweis für die Geltung der Humustheorie hinlänglich entkräften.

Sogenannte Luftpflanzen haben unorganische Nahrung nöthig.

Noch haben wir eine Pflanzenklasse zu betrachten, welche man allenfalls zur Unterstützung jener Theorie und als Beweis gegen den unorganischen Dünger anführen könnte. Diese Klasse ist unter dem Namen »Luftpflanzen« bekannt, und der Bezeichnung nach sollte man daher glauben, diese Pflanzen lebten einzig und allein von Luft. Die Analyse hat aber gezeigt, dafs sich diese Pflanzen in jeder Beziehung wie andere Vegetabilien verhalten, dafs sie unorganische Bestandtheile enthalten, und, soweit man schliefsen darf, ohne dieselben nicht bestehen zu können scheinen. In dem Laboratorium zu Glasgow wurden verschiedene Arten davon, unter andern auch Corallina Skinneria analysirt. Ihre Analyse wurde von meinem Schüler Hrn. John Thomson ausgeführt. Die Zusammensetzung dieser Pflanze ist folgende:

Wasser	79,64
Asche	2,02
Organische Bestandtheile	18,34.

Die Asche enthielt folgende Bestandtheile:

Kieselsäure	8,43
Eisenoxyd und phosphorsaure Salze	3,08
Thonerde	6,16
Kohlensauren Kalk	40,62
Lösliche Salze, bestehend aus Chlornatrium, Chlorkalium, schwefelsaurem Natron, enthaltend 12,84 Schwefelsäure, 3,36 Kali, 13,17 Natron	42,72.

Wir haben so einen andern Beweis für das anscheinend allgemeine Gesetz, dafs anorganische Substanzen wesentliche

Bestandtheile der Pflanzen sind, geliefert, und es liegt hiernach der Schlufs nahe, dafs, obgleich jene bisher in einigen Pflanzengattungen übersehen worden, sorgfältige fernere Untersuchungen diesen wichtigen Punkt gänzlich aufser Zweifel setzen werden.

Wasser ist unfähig, bedeutende Mengen vegetabilischer Substanzen zu lösen.

In Beziehung zu den vorhergehenden, der Humustheorie widerstreitenden Beobachtungen will ich hier noch einige Folgerungen anführen, welche sich aus einer Reihe von Untersuchungen, die ich über die Zusammensetzung des Wassers an verschiedenen Orten in Schottland anstellte, ziehen lassen, da das Wasser eine so grofse Rolle in Hinsicht der Ernährung der Pflanzen durch aufgelöste vegetabilische Substanzen spielt. Liebig hat, wie bekannt, das Irrige der Meinung, dafs der Humus bei dem Ernährungsprozesse der Pflanzen von Einflufs sey, nachgewiesen, und diesen Punkt durch eine reductio ad absurdum erledigt. Zur Beweisführung nimmt er an, dafs Humus durch die Pflanzen in der Form, in welcher er am löslichsten ist, absorbirt werde, und zeigt dann nach bekannten Daten, dafs die auf diesem Wege aufgenommene Quantität einen unendlich kleinen Bruchtheil von dem Gewichte der Pflanze betrage. Seine Folgerung ist jedoch meistens auf hypothetische Anhaltspunkte gestützt; meine Beobachtungen bekräftigen aber seine Annahme in noch weit höherm Grade. Ich habe nämlich gefunden, dafs vollkommen klares und farbloses Flufswasser, und solches, welches aus Sümpfen genommen, und über Lagen von verwesenden Vegetabilien gelaufen war, in ungefähr 50,000 Theilen *einen* Theil vegetabilische Materie gelöst enthält, während andrerseits ganz dunkel gefärbtes Wasser, welches scheinbar mit vegetabilischer Materie gesättigt war, im Mittel in ungefähr 35,000 Theilen einen Theil in Lösung hielt; die gröfste Quantität, welche ich fand, war ein Theil in 15,000 Theilen Wasser gelöst. In

letzterm Falle war das Wasser ohne Zweifel mit vegetabilischer Materie gesättigt, da sich bei dem Abdampfen nach sehr kurzer Zeit Flocken der gelösten Materie ausschieden; selbst nach dem Filtriren und freiwilligen Verdunsten des Wassers erschien dieser Niederschlag bald. Es ist daher evident, dafs im Sommer 50,000 Theile klares Wasser erforderlich sind, um einer Pflanze einen Theil fester vegetabilischer Materie in Lösung zuzuführen. Es ist nun ersichtlich, dafs durch diesen unwirksamen und viele Zeit in Anspruch nehmenden Prozefs den Pflanzen nur ein kleiner Bruchtheil ihrer organischen Elemente zugeführt werden kann. Die Annahme Liebig's bei obiger Beweisführung war den Anhängern der Humustheorie weit günstiger. Auf die Autorität Sprengel's nimmt er die Humussäure in 2500 Theilen und den humussauren Kalk in 2000 Theilen Wasser löslich an, und zeigt, dafs bei der Production von 2650 ℔ Holz nur 165 ℔ in der Form von Humussäure aufgenommen werden könnten, eine für die Humustheorie sehr vortheilhafte Aufnahme. Es ist kaum nöthig, zu bemerken, dafs die Resultate meiner Untersuchungen weit weniger zu Gunsten dieser Theorie sprechen. Ich machte auch einige Versuche, um zu erfahren, wie viel organische Materie sich bei der Digestion mit Wasser in letzterm löse. Dammerde wurde mit kaltem Wasser behandelt, und es fand sich, dafs das Wasser hell blieb, und weniger als den hunderttausendsten Theil organischer Materie gelöst enthielt. Dies beträgt ungefähr die Hälfte der in obigen Versuchen angeführten Menge von organischer Materie.

Wirkungsart des eingeweichten Samens.

Nachdem wir hinlänglich die wichtige Rolle, welche unorganische Substanzen in dem Ernährungsprocesse der Pflanzen spielen, kennen gelernt, sind wir einigermafsen zur Untersuchung der Wirkung, welche durch in Salzlösungen eingeweichten Samen hervorgebracht wird, vorbereitet. Virgil sagt, er habe viele

Personen gesehen, welche Samen säeten, der vorher mit kohlensaurem Natron (nitrum) und dem schwarzen Bodensatze von Oel besprengt war, um den Ertrag desselben zu erhöhen. (Georgica I. 193.) Die Alten nannten das kohlensaure Natron »nitrum«, und so mufs auch der von Virgil gebrauchte Ausdruck verstanden werden. Dergleichen Verfahrungsweisen sind schon lange von den Ackerbauern befolgt worden und sind gewöhnlich unter dem Namen Einsalzen (brining und pickling) bekannt. Nach Jethro Tull wurde die Erfindung des Einsalzens als Gegenmittel gegen den Brand im Jahre 1660 auf folgende Art gemacht: »Eine Schiffsladung von Weizen war im Herbste in der Nähe von Bristol untergegangen und nachher bei der Ebbe, nachdem die Frucht von Seewasser durchdrungen war, wieder aufgefischt. In diesem Zustande zur Brodbereitung untauglich, säete ein Landmann etwas davon, und da es sehr schön aufging, so wurde die ganze Ladung zu geringem Preise an viele Landleute verkauft, welche es dann in verschiedenen Gegenden säeten. Bei der darauf folgenden Ernte fand man in allem Weizen in England den Brand, den von dem Seewasser getränkten ausgenommen. Diese Thatsache genügte, um das Einweichen des Samens in Salzwasser in den naheliegenden und meisten Gegenden von England einzuführen.« Derselbe Autor giebt auch folgende Vorschrift zum Salzen des Weizens: »Zuerst bereite man eine sehr concentrirte Salzlösung (von reinem Salze) und besprenge damit das gehäufelte Getraide, welches man dann mit einer Schaufel umwendet, von Neuem besprengt und so fortfährt, bis es durchaus gleichförmig benetzt ist. Zunächst siebt man es dann mit ungelöschtem Kalk, wendet es, siebt es mit mehr Kalk und wiederholt diese Operationen mehrmals, wodurch das Getreide hinlänglich trocken wird, um unmittelbar gesäet werden zu können.« Ferner sagt er, dafs lange aufbewahrter, folglich kohlensaurer Kalk, welcher der Oberfläche des Getreides das durch die Salzlösung hinzugebrachte Wasser nicht entziehen

kann, zur Darstellung des gesalzten Samens untauglich ist. Ueber die Wirkung des Salzens war jedoch Tull sehr in Zweifel, da er sagt, dafs brandiger Weizensamen, obgleich gesalzen, wenn nicht der Jahrgang günstig ist, eine brandige Aehre hervorbringen wird, und er glaubte, der Bristol-Weizen möchte eine ausländische Weizenart und aus einer von dem Brande mehr verschonten Gegend gewesen seyn.

Allgemein glauben die Landleute, der Brand entstehe blofs in feuchten (regnerischen) Jahrgängen, und diefs scheint durch den Umstand bestätigt, dafs wir in den Schriften Virgil's keine Erwähnung des Brandes finden.

Wenn daher, wie es nach der Nichterwähnung des Brandes in Virgil's Schriften wahrscheinlich ist, diese Krankheit in dem italienischen Klima unbekannt gewesen zu seyn scheint, so ist diefs ein starker Beweis zu Gunsten der Meinung der Landleute, dafs der Brand nur in regnerischen Jahrgängen entstehe, und die Frage, ob das Einsalzen zur Verhinderung dieser Krankheit irgend einen Nutzen habe, wird noch unbeantwortet bleiben. Dieselben Bemerkungen gelten dem Besprengen des Weizens mit Jauche (pickling), was in den besten Ackerbaudistrikten allgemein angewendet wird. Es ist unnöthig, diefs bekannte Verfahren ausführlicher zu beschreiben, da diefs schon von Prof. Low in seinem vortrefflichen Werke über Agrikultur geschehen ist. Es ist nur noch zu bemerken, dafs diese Operation dieselbe oberflächliche Wirkung wie die oben beschriebene hat, da der Urin, mit welchem der Samen besprengt wird, ohne dafs nachtheilige Folgen entstehen, nicht in das Innere derselben dringen darf. Tull (er schrieb um das Jahr 1732) scheint letzteres Verfahren gekannt und die nachtheiligen Folgen der unüberlegten Anwendung desselben sehr gefürchtet zu haben, wenn er sagt: »Wird Weizensamen in Urin eingeweicht, so wird er nicht wachsen, wird er blofs damit besprengt, so wird, wenn er nicht sogleich gesäet wird, der gröfste Theil davon verderben.« Jetzt werden

Alle, welche Tull's Werke mit Aufmerksamkeit gelesen, einräumen, dafs er ein zu genauer Beobachter war, um ohne Grund dem gebräuchlichen Verfahren, die Samen mit Jauche zu besprengen, obigen Einwurf zu machen. Könnte man annehmen, dafs dieses Verfahren dazu diente, um der entstehenden Pflanze einige Nahrung zuzuführen, so könnte man kaum eine wirksamere Flüssigkeit als Urin anwenden. Aber aus dem Einsalzen, welches allgemein für ein Gegenmittel gegen Brand und Insekten gehalten wird, läfst sich schliefsen, dafs dieses Verfahren durchaus keinen Einflufs auf die frühere Nahrung der Pflanze hat, da wir wissen, dafs Kali und nicht Natron der Hauptbestandtheil des reinen Weizens ist, und aus der neuesten Analyse desselben geht hervor, dafs Natron darin gänzlich zu fehlen scheint. Um uns völlig zu überzeugen, dafs bei dem obigen Verfahren keine später zur Nahrung verwendete Salze aufgenommen werden, dürfen wir nur ein Rübsamenkorn diesem Verfahren unterwerfen und die Spur fester Materie, welche es dabei aus der Flüssigkeit aufnimmt, bestimmen. Früheren Zeugnissen nach kann man den oben beschriebenen Verfahren Nützlichkeit nicht absprechen, und die allgemeine Meinung spricht entschieden zu ihren Gunsten. Zugleich mufs man jedoch zugeben, dafs ihr Gebrauch empirisch und die Empfehlung ähnlicher Verfahrungsarten, rohe Nachahmungen der andern, welche über die Art ihrer Wirkung keinen Aufschlufs geben, dem jetzigen Standpunkte der Agrikultur nicht mehr angemessen ist.

Durch Tull wie durch Erfahrung haben wir gelernt, dafs selbst die lange bestehenden Verfahrungsweisen nachtheilig und dem Zwecke des Landmannes nicht entsprechend gefunden werden können, bis sie mit Einsicht und Erfahrung umgeformt worden; und wir können daraus schliefsen, dafs wir zuerst die sichersten Beweise haben müssen, ehe wir das Glück des Landmannes und die Wohlfahrt des Landes auf das Spiel setzen.

Zwischen der Anwendung chemischer Principien und der

chemischen Substanzen auf den Ackerbau, besteht eine grofse Verschiedenheit. Rationell angewandte chemische Principien müssen immer zu richtigen Resultaten führen; chemische Substanzen aber können unabhängig von solchen Betrachtungen angewandt werden, die Resultate müssen aber auch der Chemie und Agrikultur ohne Nutzen seyn. Agrikultur und Chemie sind Experimentalwissenschaften; wollen wir daher Fortschritte in denselben machen, so ist es nöthig, Versuche anzustellen. Die Versuche in Bezug auf Agrikultur sollten aber, wie in einem chemischen Laboratorium, zuerst in kleinem Mafsstabe angestellt, sorgfältig geprüft und dann erst dem ackerbauenden Publikum als Thatsachen mitgetheilt werden.

Beitrag zur Kenntnifs der Zusammensetzung des Bernsteinöls (Oleum Succini rect.);

von Dr. *O. Döpping.*

Durch die Einwirkung der Wärme erleiden bekanntlich die organischen Stoffe eine Reihe von Metamorphosen, die verschieden sind, je nach der Beschaffenheit und Zusammensetzung der Körper, dem Grade der Temperatur, welchem sie unterworfen werden, sowie in manchen Fällen von der Gegenwart oder Abwesenheit des Wassers. Von den Producten dieser Zersetzungsweise, die der Gegenstand mannigfacher Untersuchungen geworden sind, hat man die mehr oder weniger flüssigen und flüchtigen, vorzugsweise Brandöle und die bei gewöhnlicher Temperatur starren oder zähen, Brandharze genannt. Unter den ersteren finden sich Bestandtheile, welche entschieden basische

oder saure Eigenschaften und andere, welche weder die einen noch die anderen besitzen, d. h. sich indifferent verhalten.

Unter den Destillationsproducten des Bernsteins bei der Darstellung der Bernsteinsäure, treten Brandöle und Brandharze in groſser Menge auf, und unter den ersteren wiederum Producte, welche der groſsen Gruppe der indifferenten Körper zugezählt werden müssen.

Werden die schwarzbraunen, mehr oder weniger dickflüssigen Massen, welche sich bei der Destillation des Bernsteins in der Vorlage ansammeln, einer wiederholten Rectification unterworfen, so erhält man zuletzt ein dünnflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Oel von einem durchdringenden, eigenthümlich unangenehmen Geruch und schwach saurer Reaction, welches sich in starkem Weingeist, Aether, Terpentinöl und fetten Oelen löst, sich durch einen brennenden Körper entzünden läſst und mit stark ruſsender Flamme brennt.

Ueber diesen Körper, der, wie sich später ergeben wird, wahrscheinlich als ein Gemenge mehrerer angesehen werden muſs, sind vor nicht langer Zeit zwei Arbeiten veröffentlicht worden, von denen die erstere durch Elsner ausgeführte, sehr von der letzteren durch Pelletier und Walter vollendeten, hinsichtlich ihrer Resultate abweicht.

Ich hatte die Arbeit über diesen Gegenstand, von Hrn. Prof. Liebig dazu veranlaſst, im Gieſsner Laboratorium zu einer Zeit begonnen, bevor noch eine der zwei erwähnten Arbeiten veröffentlicht worden war. Andere, gleichzeitig begonnene Arbeiten und später mein Weggang aus Gieſsen, machten mir eine weitere Ausführung derselben, die ich beabsichtigte, unmöglich. Ich erlaube mir aber die Resultate, zu welchen ich gekommen bin, hier mitzutheilen, da die Arbeiten der genannten Chemiker zu verschiedenen Ansichten über die Zusammensetzung des Bernsteinöls geführt haben und die meinigen vielleicht, über die grö-

fsere Wahrscheinlichkeit der einen oder der andern mehr oder weniger entscheiden könnte.

Um das Oel, welches ich zur Untersuchung verwendete, soviel als möglich von den beigemengten electropositiven und electronegativen Bestandtheilen zu befreien, behandelte ich dasselbe mit Kalilauge und verdünnter Schwefelsäure. Das von der Säure abgenommene Oel wurde mit geschmolzenem Kali, unter öfterem Umschütteln, längere Zeit in Berührung und zuletzt das abgegossene Oel noch mehrere Wochen mit Chlorcalcium stehen gelassen.

Die Kalilauge hatte aus dem Oel die geringe Menge eines braunrothen Stoffes aufgenommen, der sich nach der Neutralisation der Lauge mit einer Säure auf der Oberfläche der Flüssigkeit absonderte, eine dickflüssige Beschaffenheit hatte und einen unverkennbaren Geruch nach Kreosot besafs. Die Menge dieses Stoffes war zu gering, um mit demselben eine weitere Untersuchung vornehmen zu können. Die Schwefelsäure hatte nichts aus dem Oel aufgenommen. Das auf angegebene Weise gereinigte Oel wurde der Destillation unterworfen. Bei 140° C. kam das Oel zum Sieden. Der Siedpunkt war nicht konstant, stieg nach und nach bis 170° C. und der Rückstand in der Retorte hatte eine dunklere Farbe und dickflüssige Consistenz angenommen. Die Destillation wurde bei letzterer Temperatur unterbrochen und der zwischen 160° C. und 170° C. übergegangene Theil der Analyse unterworfen.

I. 0,320 Grm. des Oels gaben 1,021 Kohlensäure und 0,334 Wasser.

II. 0,308 Grm. des Oels gaben 0,983 Kohlensäure und 0,318 Wasser.

In 100 Theilen demnach:

	I.		II.
Kohlenstoff	87,74	—	87,73
Wasserstoff	11,60	—	11,47
	99,34	—	99,10.

Mit Kalium in Berührung, entwickelte das Oel eine geringe Menge Gas und das Metall verlor seine glänzende Oberfläche. Da es sehr wahrscheinlich, dafs die Ursache dieser sehr unbedeutenden Gasentwickelung noch ein kleiner Gehalt an Wasser war, der auf dem angegebenen Wege dem Oele nicht entzogen werden konnte, so wurde dasselbe mit kleinen Stücken gebrannten Kalks längere Zeit, acht Tage, unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen. Das Oel wurde einer nochmaligen Rectification unterworfen. Der Siedpunkt begann mit 170° C. und stieg nach und nach bis 190° C. In der Retorte blieb abermals ein dunkel gefärbter dickflüssiger Rückstand.

Das zwischen 180° C. und 190° C. übergegangene Oel gab nach der Analyse folgende Resultate :

I. 0,301 Grm. desselben gaben 0,967 Kohlensäure und 0,313 Wasser.

II. 0,3765 Grm. desselben gaben 1,211 Kohlensäure und 0,390 Wasser.

In 100 Theilen demnach :

	I.		II.
Kohlenstoff	88,34	—	88,45 *)
Wasserstoff	11,55	—	11,51
	99,89	—	99,96.

Die Analysen wurden sämmtlich mit Kupferoxyd ausgeführt, über welches nach der Verbrennung ein Strom Sauerstoffgas geleitet wurde.

In diesem Zustand der Reinheit besafs das Oel folgende Eigenschaften : Kalium blieb darin lange ohne Veränderung, später überzog sich die metallische Oberfläche mit einer gelben harzartigen Masse, die jedoch nicht durch den directen Einflufs der Elemente des Oels auf das Metall zu entstehen

*) Atomgewicht C = 75,85.

scheint, denn wenn das Kalium vorsichtig von der anhaftenden Masse unter der Flüssigkeit befreit wird, zeigt dasselbe seine metallische Oberfläche noch vollkommen; in Berührung mit atmosphärischer Luft behält es wochenlang seine Farblosigkeit und dünnflüssige Beschaffenheit; eben so wenig wird reines Sauerstoffgas von demselben absorbirt, wenigstens war nicht die geringste Raumverminderung bemerkbar, als dasselbe in mit Sauerstoffgas gefüllten und durch Quecksilber gesperrten Röhren der Berührung mit diesem Gas ausgesetzt wurde; es löst sich leicht in Aether, schwieriger in Weingeist von 80 pC., reagirt weder alkalisch noch sauer, löst sich nicht in Salzsäure und kalter verdünnter Salpetersäure, wird aber durch letztere nach einiger Zeit gelbbraun gefärbt; in der Wärme wird es durch verdünnte Salpetersäure angegriffen, unter Entwickelung von salpetriger Säure in eine gelbe Harzmasse (sogenannten künstichen Moschus) verwandelt, die sich bei anhaltendem Kochen mit der Säure zuletzt ganz auflöst; concentrirte Salpetersäure wirkt schon in der Kälte sehr heftig auf das Oel und zeigt gegen dasselbe ein gleiches Verhalten bei Anwendung von Wärme, unlöslich in Aetzammoniak und Kalilauge, sowohl in verdünnter als concentrirter und bei Anwendung von Wärme; Schwefel wird von demselben in der Wärme reichlich gelöst und krystallisirt daraus beim Erkalten; Bernstein wird, selbst unter Mitwirkung von Wärme, nur in sehr geringer Menge von demselben aufgenommen; Kautschouk wird in reichlicher Menge von dem Oel aufgelöst; das specifische Gewicht desselben wurde bei 10° C. zu 0,9928 gefunden.

Das specifische Gewicht des Dampfes auszumitteln, gelang mir nicht. Der Siedpunkt des Oels nahm beständig zu, und nach einiger Zeit war der Rückstand im Ballon in eine Masse von brauner Farbe und dicker Consistenz übergegangen.

Wenn der Schlufs richtig ist, den man aus der Nichtconstanz des Siedpunktes einer Flüssigkeit, sie für ein Gemenge

mehrerer von ungleichen Siedpunkten anzusehen, gezogen hat, so geht aus dem Obigen hervor, daſs das rohe Bernsteinöl ein Gemenge heterogener Körper, und das gereinigte eine Reihe Kohlenwasserstoffverbindungen in sich schlieſst, ausgezeichnet durch eine gleiche relative Anzahl ihrer Elemente und verschiedenen Siedpunkte. Die Annahme des ersteren Satzes scheint nicht für alle Fälle gültig zu seyn, und die Erscheinung, daſs Flüssigkeiten einen nicht constanten Siedpunkt besitzen, oft einer Reihe von Metamorphosen zugeschrieben werden zu müssen, die dieselben erst unter dem Einfluſs der Wärme erleiden, indem ihre Atome einer vorzugsweise leichten Umsetzung fähig sind. Die Möglichkeit dieser Erklärung fände vielleicht eine Stütze in der Thatsache, daſs man eine bestimmte Quantität einer mit zunehmender Temperatur siedenden Flüssigkeit, welche zwischen fixen Temperaturgrenzen überdestillirt ist, bei einer zweiten Destillation über die höchste beobachtete Temperatur hinaus erhitzen muſs, wenn dieselbe überdestilliren soll, und dabei nicht selten, ja meistens, sehr veränderte Rückstände in der Retorte bleiben.

Die aus den Resultaten der Analyse sich ergebende procentische Zusammensetzung des Bernsteinöls stimmt so nahe mit der des Terpentinöls überein, daſs die Abweichungen innerhalb der Beobachtungsfehler liegen, und da mehrere der oben angeführten Eigenschaften des Bernsteinöls auch dem letzteren zukommen, bin ich geneigt, es für einen mit dem Terpentinöl isomeren Körper zu halten.

Procentische Zusammensetzung des Terpentinöls :

Kohlenstoff	88,46
Wasserstoff	11,54
	100,00.

Durch das Einleiten von salzsaurem Gas in das Bernsteinöl war ich nicht im Stande, es auf eine gleiche oder ähnliche Weise zu zerlegen wie das Terpentinöl. Es absorbirte nur eine sehr geringe Menge dieses Gases und färbte sich nach längerem

Einströmen dunkel. Durch Schütteln mit Wasser verschwindet die Farbe wieder.

Mit meinen Resultaten sehr nahe übereinstimmend sind diejenigen von Pelletier und Walter. Diese Chemiker glaubten bei der Destillation des Bernsteins zwei Perioden unterscheiden zu müssen und machten daher den Theil der Producte, welcher im Anfang des Rothglühens der Retorte und den zweiten, welcher bei dem dunklen Rothglühen der Retorte übergeht, zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung. Ich wage es nicht zu entscheiden, ob man Ursache hat zu glauben, dafs beim Wechsel der Vorlage während des Ueberganges der Retorte von einer niederen Temperatur zu einer höheren, scharf gesonderte und verschiedene Producte erzeugt werden. Wahrscheinlicher scheint es mir, dafs, da nichts sprungweise in der Natur fortschreitet, mit dem Steigen der Temperatur die Metamorphose der, der Destillation unterworfenen Körper, insofern sie nicht zu den unzersetzbar flüchtigen gehören, gleichen Schritt hält, und daher nach Umständen ein Gemenge der verschiedenartigsten Producte seyn mufs, von denen wir bis jetzt nur einen kleinen Theil, und zwar die am leichtesten zu isolirenden, genauer kennen.

Da Pelletier und Walter die, der Analyse unterworfenen, bei verschiedenen Temperaturen siedenden Oele nur durch Rectification gereinigt haben, sind unsere Resultate nicht streng vergleichbar. Nichtsdestoweniger ist die Abweichung in den Ergebnissen der Analyse nur gering, und da dieselbe hauptsächlich den Kohlenstoff betrifft, vielleicht nur einer Verunreinigung ihrer Oele mit einer kleineren Menge einer kohlenstoffreicheren Verbindung, die sich durch Kali entfernen läfst, zuzuschreiben.

Die rectificirten Destillationsproducte des Bernsteins, welche bei niedriger Temperatur übergegangen waren (première huile), über wasserfreie Phosphorsäure destillirt und zwischen 130° und

175° C. abgesondert, gaben genannten Chemikern folgende Resultate :

0,272 Grm. gaben 0,872 Kohlensäure und 0,277 Wasser.

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	88,7
Wasserstoff	11,3
	100,0.

Von diesem Oel haben Pelletier und Walter auch das spec. Gewicht des Dampfes ausgemittelt und gaben die Dichtigkeit desselben bei 0,m 76 Luftdruck, 29° Temperatur der Luft, 235° des Bades, 222 CC. Capacität des Ballons, 0,414 Grm. Gewichtsüberschuſs des Ballons, zu 4,3 an, woraus sie mit Zuziehung der angeführten Analyse die Formel : C_{36} H_{28} berechnen. — Das specifische Gewicht des Terpentinöldampfes wurde von Dumas zu 4,764 gefunden. — Da ich jedoch, wie erwähnt, bei Wiederholung des Versuchs, das specifische Gewicht des Dampfes zu bestimmen, gefunden habe, daſs sich dasselbe nicht ohne eine bedeutende Veränderung des Oels ausmitteln läſst, trage ich Bedenken, dieses Resultat für ein normales zu halten.

Der Analyse unterwarfen P. und W. noch folgende Oele : der zwischen 175° und 250° C. übergegangene Theil (première huile) gab :

0,241 Grm. 0,772 Kohlensäure und 0,249 Wasser.

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	88,62
Wasserstoff	11,46
	100,08.

Der zwischen 210° und 300° übergegangene Theil gab :

0,208 Grm. 0,676 Kohlensäure und 0,195 Wasser.

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	89,9
Wasserstoff	10,4
	100,3.

Die Oele der Destillationsproducte, welche bei höherer Temperatur übergegangen waren (deuxième huile), lieferten sehr ähnliche Werthe nach der Analyse. Von dem zwischen 100° und 180° über wasserfreie Phosphorsäure destillirten, gaben :

0,198 Grm. 0,637 Kohlensäure und 0,200 Wasser.

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	88,8
Wasserstoff	11,2
	100,0.

Das zwischen 250° und 270° C. übergegangene über Kalium und wasserfreie Phosphorsäure destillirte Oel gab von :

0,254 Grm. 0,824 Kohlensäure und 0,254 Wasser.

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	89,7
Wasserstoff	11,1
	100,8.

Sehr nahe dieselben Werthe gaben die bei noch höherer Temperatur übergegangenen Oele *), bei weitem abweichender von den obigen Resultaten ist die von Elsner ausgeführte Analyse des Bernsteinöls. Das zur Analyse bestimmte Oel wurde von diesem Chemiker mit Chlorcalcium in Berührung gelassen und dann rectificirt. Er giebt dieselbe folgende procentische Zusammensetzung in seiner darüber veröffentlichten Abhandlung **) an :

Kohlenstoff	84,00
Wasserstoff	8,60
Sauerstoff	7,40
	100,00.

*) Vergl. Annal. de Chim. et de Phys. Septbr. 1843.

**) Erdmann und Marchand Journal Bd. XXVI Heft 2.

Elsner's Oel enthält demnach eine nicht unbedeutende Menge Sauerstoff, der dem von P. und W. und mir analysirten ganz abgeht. Da eine solche Differenz die Grenzen der wahrscheinlichen Beobachtungsfehler weit übersteigt, so wird man versucht, anzunehmen, es habe irgend ein Irrthum in der Analyse obgewaltet, oder dafs, unter Umständen, bei der Destillation des Bernsteins Producte auftreten können, welche Sauerstoff enthalten, was wahrscheinlicher zu seyn scheint.

Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Bernsteinöl.

Setzt man zu rectificirtem, durch Kali gereinigtem, Bernsteinöl nach und nach concentrirte Schwefelsäure, so dafs keine Erhitzung Statt findet, und zwar ein mehrfaches Volumen von dem des angewendeten Bernsteinöls, und schüttelt nach dem jedesmaligen Zusatz der Säure die Masse untereinander, so nimmt sie, wie Elsner genau beschrieben hat, eine rothe Farbe und zähe Beschaffenheit an und trennt sich in der Ruhe in zwei Schichten, von denen die obere dünnflüssig, gelb oder schwach röthlich, die untere dickflüssig und braunroth gefärbt ist. Hatte beim Erhitzen kein Vermischen Statt gefunden, so bemerkte man Anfangs keinen Geruch nach schwefliger Säure, läfst man aber das Oel mehrere Tage mit der Säure in Berührung, so tritt derselbe hervor. Der unangenehme, durchdringende Geruch des Bernsteinöls verschwindet vollständig nach der Behandlung mit Schwefelsäure, und statt dessen bemerkt man einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen. Nimmt man das auf der zähen, dunkeln Masse schwimmende Oel ab und vermischt es von neuem mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich dieses abermals, jedoch erst nach einiger Zeit, roth. Diese Reaction läfst sich wiederholen und fortsetzen, bis die Menge des aufschwimmenden Oels so gering wird, dafs man sie nicht mehr von der Säure zu trennen vermag. Die Schnelligkeit des Aufeinanderwirkens

der beiden Stoffe verlangsamt sich aber in dem Verhältnifs, als man den Versuch wiederholt.

Nimmt man das auf der Säure schwimmende Oel mittelst einer Pipette ab und schüttelt es zur weiteren Reinigung mit Wasser, so trennt sich die weifse Masse nach einiger Zeit in zwei Schichten, von denen die untere schwerer, milchig, die obere klar ist. Die milchige Flüssigkeit gab sich unter dem Mikroscop deutlich als ein Gemenge von Oel- und Wassertröpfchen zu erkennen, und nach dem Abdampfen hatte sie sich in eine Schicht Oel und eine darunter befindliche Schicht Wasser getrennt. — Es gelang mir nicht, daraus einen krystallinischen, dem Paraffin ähnlichen Körper, den Elsner erhalten haben will, darzustellen; selbst nicht bei einem zweiten Versuch mit einer andern und gröfsern Menge Oels, die ich mir zu diesem Behufe aus der Rose'schen Officin in Berlin, aus der ich auch das erste Oel erhalten hatte, kommen liefs.

Das von der milchigen Flüssigkeit abgenommene Oel wurde mehrere Wochen mit Aetzkali und dann mit Aetzkalk unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen und dann durch Destillation gereinigt. Der Siedpunkt des Oels war 190° C. Die ersten Antheile des Oels, stets noch etwas wasserhaltig, wurden entfernt; ein Recipient bei 200° C. vorgelegt. Das bei letzterer Temperatur übergehende Oel gab nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoff wie früher, folgende Resultate :

I. 0,317 Grm. gaben 1,017 Kohlensäure und 0,344 Wasser.
II. 0,312 » » 0,999 » » 0,336 »

In 100 Theilen :

	I.		II.
Kohlenstoff	88,24	—	88,32
Wasserstoff	12,06	—	11,98.
	100,30	—	100,30.

In den chemischen Eigenschaften dieses Oels habe ich mit dem früher erwähnten keine bemerkenswerthe Verschiedenheit

gefunden. Abweichender sind dessen physikalische Eigenschaften, als Geruch, specifisches Gewicht, Lichtbrechungsvermögen, Siedpunkt u. dergl. Ihre genauere Angabe dürfte kaum einen Werth haben, da sich dieselben ändern, je nach dem Temperaturgrade, bei welchem das Oel überdestillirte. Der zwischen 210° und 220° C. übergegangene Theil besafs eine gelbe Farbe und ungefähr die Consistenz des Mohnöls.

I. 0,271 Grm. dieses Oels gaben 0,874 Kohlensäure und 0,284 Wasser.

II. 0,374 Grm. dieses Oels gaben 1,212 Kohlensäure und 0,400 Wasser.

In 100 Theilen :

	I.		II.
Kohlenstoff	88,69	—	88,84
Wasserstoff	11,64	—	11,88
	100,30	—	100,72.

Der Geruch dieses Oels war dem bei 200° C. übergegangenen sehr ähnlich, die später durch eine fractionirte Destillation gewonnenen Antheile verloren nach und nach ihren Geruch und in der Retorte blieb eine gelbe, nach dem Erkalten geruchlose und starre Masse zurück. — Elsner hat eines dieser Oele ebenfalls der Analyse unterworfen, aber auch hier ein von dem meinigen verschiedenes Resultat erhalten. Derselbe hat nach seiner Angabe *) die Destillation bis zu 280° C. fortgesetzt und wahrscheinlich dieses Destillat zur Analyse benutzt.

0,177 Grm. dieses Oels gaben Elsner 0,549 Kohlensäure und 0,191 Wasser.

In 100 Theilen also :

Kohlenstoff	84,548
Wasserstoff	11,983
Sauerstoff	3,469
	100,000.

*) Vergl. Erdmann und Marchand Journal Bd. XXVI Heft 2.

Den von diesem Chemiker für diese Verbindung vorgeschlagenen Namen «Succin-Eupion« habe ich nicht angenommen, da mir derselbe nicht recht geeignet und bezeichnend für dieselbe zu seyn scheint. Nach meiner Beobachtung hat dieser Körper keine Eigenschaften mit dem Eupion gemein, welche das letztere wesentlich characterisiren, was meiner Meinung nach doch der Fall seyn müfste, wenn man ihm den Körper aus dem Bernsteinöl als Analogon an die Seite stellen will. Namentlich sind Siedpunkt, specifisches Gewicht, Verhalten zu Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, Chlor u. m. a. so abweichend zwischen beiden Stoffen, dafs sie gar nicht vergleichbar mit einander sind.

Wird die rothbraune Masse, welche durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Bernsteinöl entstanden ist, mit warmem Wasser behandelt, so nimmt dieses den gröfsten Theil der Säure auf, und es scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dicke, theerartige Masse von schwarzbrauner Farbe ab, welcher man durch wiederholtes Waschen mit Wasser noch anhaftende Säure entziehen kann. Bringt man diese dicke Masse in eine Retorte und unterwirft sie der Destillation, so geht ein schwachgelb gefärbtes, dünnflüssiges Liquidum über, welches sich bald in zwei Schichten trennt, von denen die untere Wasser, die obere ein Oel ist, welches Schwefel zu enthalten scheint. Eine nähere Untersuchung dieses Körpers wurde mir durch eine, während der Destillation stattfindende, Explosion, welche die Retorte und Vorlage, in welcher sich das Oel befand, zertrümmerte, vereitelt. Der Geruch dieses Oels war verschieden von den beiden vorhergehenden, näherte sich aber hinsichtlich seiner Durchdringlichkeit und Widerlichkeit dem zuerst beschriebenen Oel.

Einfache Prüfungsweise des Essigs auf einen Gehalt an freier Schwefelsäure;

von Dr. *Rud. Böttger.*

Es ist bekannt, dafs der gewöhnliche Tafelessig nicht selten mit scharfen Mineralsäuren, namentlich mit *Schwefelsäure* verfälscht, im Handel vorkommt, und dafs eine solche Verfälschung bisher nur auf einem etwas umständlichen Wege mit Sicherheit konnte dargethan werden, indem die gewöhnlichen Reagentien, wie salpetersaure und essigsaure Baryterde, in so fern hier im Stiche liefsen, als fast alle Essige ohne Ausnahme geringe Mengen schwefelsaurer Salze enthalten, die bei Zusatz eben genannter Reagentien mit Leichtigkeit sich zu erkennen geben. Da nun das bekannte Verfahren des Hrn. Prof. Runge, einen Gehalt an freier Schwefelsäure im Essige, mittelst Zuckerlösung, nachzuweisen, zwar in der Hand eines erfahrenen und im Experimentiren hinlänglich bewanderten Chemikers recht wohl seinen Zweck erfüllt, dagegen für den Techniker und Nichtchemiker immerhin etwas umständlich und gewissermafsen auch etwas unsicher bleibt, so glaube ich, dürfte folgende eben so einfache, wie leicht und sicher zum Ziele führende Methode gewifs nicht ganz ohne Interesse entgegen genommen werden. Ich habe nämlich die Beobachtung gemacht, dafs alle Essige, ohne Ausnahme, seyen sie Weinessige, Branntweinessige, Obstessige oder Bieressige, sich, trotz ihres etwaigen geringen Gehalts an schwefelsauren Salzen, gegen eine concentrirte Lösung von *Chlorcalcium* völlig indifferent verhalten. Fügt man sonach zu irgend einem unverfälschten Essige wenige Tropfen einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium, so sieht man nicht die mindeste Trübung, noch viel weniger einen Niederschlag entstehen, weil die Quantität

der in dem gewöhnlichen Essige vorkommenden schwefelsauren Salze im Ganzen genommen so gering ist, dafs dadurch eine gesättigte Chlorcalciumlösung weder in der Siedhitze, noch bei mittlerer Temperatur zerlegt zu werden pflegt. Ganz anders verhält es sich aber bei Anwesenheit von *freier* Schwefelsäure in Essig. Versetzt man nämlich etwa zwei Drachmen Essig, dem kaum der tausendste Theil freier Schwefelsäure absichtlich beigemischt wurde, mit einem haselnufsgrofsen Stück krystallisirten Chlorcalciums und erhitzt dann den Essig bis zum Sieden, so sieht man, sobald derselbe wiederum *völlig erkaltet ist,* eine auffallende Trübung und kurze Zeit nachher einen bedeutenden Niederschlag von Gyps entstehen, was, wie gesagt, niemals einzutreten pflegt, wenn man sich zu einer solchen Probe des gewöhnlichen, nicht mit Schwefelsäure verfälschten Essigs bediente. Ist der Gehalt an Schwefelsäure im Essige gröfser als $^1/_{1000}$, was bekanntlich immer der Fall zu seyn pflegt, wenn der Essig absichtlich von gewinnsüchtigen Fabrikanten oder Verkäufern verfälscht wurde, so sieht man jenen Niederschlag, oder doch wenigstens ein Trübwerden des Essigs, schon *vor* seinem gänzlichen Erkalten entstehen. Falls ein Essig freie *Weinsäure* oder *Weinstein* enthielte oder absichtlich mit diesen Stoffen versetzt worden wäre, so würde man bei einem ganz gleichen Verfahren, mittelst Chlorcalcium, *keine* ähnliche Reaction entstehen sehen, da bekanntlich weder freie Weinsäure, noch Weinstein das Chlorcalcium, selbst nicht in der Siedhitze, zu zerlegen im Stande sind; sonach dürfte denn die vorerwähnte Reaction auf freie Schwefelsäure, selbst bei Anwesenheit von Weinsäure oder Weinstein im Essige, weder zweideutig erscheinen, noch überhaupt dadurch beeinträchtigt werden.

Ueber die Verdichtung einiger Gase;
von Dr. *Joh. Natterer* in Wien.

Bei den fortgesetzten Versuchen über die Condensirung der Gasarten, bei welchen ich wegen des noch in Arbeit stehenden Apparates, mich bisher noch der kleinen Compressionsmaschine bedienen mufste, gelang es mir dadurch, dafs ich mittelst flüssigen Stickstoffoxyduls andere Gase abkühlte, das Kieselfluorgas im festen und flüssigen Zustande als eine wasserklare Masse und Flüssigkeit zu erhalten. Luftige Kohlensäure in ein gläsernes Gefäfs, welches im Stickstoffoxydul stand, geleitet, legt sich an die Wände des Glases in Form einer dicken Eisschichte an, gänzlich durchsichtig, jedoch ohne krystallinische Structur.

Wird flüssiges Stickstoffoxydul mit Schwefelkohlenstoff vermischt, womit es sich in allen Verhältnissen mengt und unter den Recipienten einer Luftpumpe gebracht, so sinkt das Thermometer auf 140° C., bei welcher niedrigen Temperatur weder Chlor noch Schwefelkohlenstoff von ihrer Leichtflüssigkeit etwas verlieren.

Constitution der organischen Basen.

Am 6. März d. J. berichtete Prof. Redtenbacher der k. böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften in Prag über eine gemeinschaftliche Arbeit der Hrn. Dr. Rochleder und Wertheim über die Alkaloide: »Seitdem man die Erfahrung gemacht hat, dafs die Basicität der Alkaloide unabhängig sey von ihrem

Sauerstoffgehalt, wurden vorzüglich zwei Ansichten über die Constitution der vegetabilischen Basen aufgestellt. Die erste betrachtet diese Körper als Ammoniakverbindungen, die basischen Eigenschaften rühren dieser Theorie zu Folge von dem Ammoniak her, das darin als Paarling enthalten ist. Liebig hat aber gezeigt, dafs man bei der Zersetzung der Pflanzenbasen durch Salpetersäure kein salpetersaures Ammoniak unter den Zersetzungsproducten erhält, was der Fall hätte seyn müssen, wenn fertig gebildetes Ammoniak in dieser Klasse von Verbindungen enthalten wäre.«

»Liebig stellte die Ansicht auf, dafs die Alkaloide zur Klasse der Amide gehören dürften; dagegen spricht aber, wie er selbst bemerkt, das Verhalten dieser Körper gegen die Alkalien, da man, im Falle die Alkaloide Amide wären, bei Behandlung derselben mit den Hydraten der Alkalien Ammoniak und die dem Amide entsprechenden Sauerstoffverbindungen erhalten müfste. Anderseits hat die von Laurent und Hofmann gemachte Beobachtung, dafs durch Einwirkung von Hitze auf carbolsaures Ammoniak Anilin entstehe, der von Liebig geäufserten Ansicht eine mächtige Stütze verliehen. Um nun die Ideen über Natur und Constitution dieser Klasse von Körpern einigermafsen festzustellen, schien es uns erforderlich, eine gröfsere Anzahl derselben einer umfassenden Untersuchung zu unterwerfen; da aber der Aufwand an Zeit und Kosten die Kräfte jedes Einzelnen hierbei weit übersteigen würde, haben wir uns zur Durchführung derselben vereinigt. Wir sind mit der betreffenden Arbeit seit geraumer Zeit beschäftigt, und die Resultate, die wir bisher gewonnen, berechtigen uns zu der Hoffnung eines günstigen Erfolgs. Als specielles Ergebnifs von Versuchen, die wir in diesem Sinne mit dem Piperin angestellt, theilen wir vorläufig mit, dafs dasselbe als eine neutrale Verbindung einer stickstoffhaltigen Säure mit Anilin zu betrachten ist; es ist uns

gelungen, die entsprechende saure Verbindung künstlich darzustellen; es enthält diese 2 Aequivalente der Säure auf 1 Aeq. Anilin. In analoger Weise ist das Narcotin als die neutrale Verbindung einer stickstofffreien Säure mit einer eigenthümlichen Basis anzusehen. Blyth's Narcogenin ist die entsprechende basische Verbindung mit 2 Aeq. der Basis auf 1 Aeq. der Säure. In diesen salzartigen Verbindungen fehlt auch nicht das Aequivalent Constitutionswasser, welches den eigentlichen Salzen der organischen Basen, so wie den Ammoniaksalzen zukommt.«

Ausgegeben am 14. Juni 1845.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LIV. Bandes drittes Heft.

Ueber die Bestandtheile der Lecanora Parella;

von *E. Schunck.*

Vor einigen Jahren publicirte ich die Hauptresultate der Untersuchung *) einer zur Orseille-Fabrikation angewandten Flechtengattung, worin ich den von mir *Lecanorin*, seitdem aber passender „*Lecanorsäure*" benannten Körper entdeckte. Ich bedaure, durch andere Beschäftigungen, bis kürzlich, verhindert worden zu seyn, die Untersuchung nach Wunsch zu vervollständigen, und werde daher jetzt die weiteren Details und Resultate derselben nachfolgen lassen.

Hr. Prof. Balfour zu Glasgow hatte die Güte, die Flechte, welche zu gegenwärtiger Untersuchung diente, zu bestimmen. Seiner Angabe zufolge bestand sie hauptsächlich aus stark in Verwesung begriffener, hier und da mit *Urceolaria scruposa* untermischter *Lecanora Parella.* Bei Behandlung dieser Flechte mit Aether, siedendem Alkohol und siedendem Wasser erhielt ich folgende Resultate :

I. Nach dem Abdampfen hinterläfst der ätherische Auszug einen grünlichweifsen, auf der Oberfläche oft dunkelgrünen Rückstand von eigenthümlichem schwachem Geruch, und oft sehr

*) Diese Annal. Bd. XLI. pag. 157.

beifsendem, unangenehmen Geschmacke. Bei aufmerksamer Untersuchung fand sich, dafs das Ganze mit kleinen glänzenden Krystallen eines neuen Körpers, den man *Parellin* oder vielleicht angemessener *Parellsäure* nennen kann, bedeckt war. Siedendes Wasser löste nur einen kleinen Theil des Rückstandes. Die filtrirte Flüssigkeit röthete Lakmuspapier, hatte einen scharfen, brennenden, etwas adstringirenden Geschmack, und setzte beim Erkalten Lecanorsäure und Lecanorsäureäther (Pseudoerythrin) in Flocken und Krystallen ab. Beim Abdampfen gab die Flüssigkeit noch etwas Lecanorsäureäther, und liefs dann einen braunen Rückstand von süfsem, zugleich adstringirendem Geschmacke. Die Süfsigkeit rührte von einer geringen Menge durch Zersetzung von Lecanorsäure gebildeten Orcins her; den adstringirenden Geschmack verursachte eine eigenthümliche tanninartige Substanz, welche die Entstehung eines Absatzes einer braunen harzartigen Substanz verursacht, wenn die Flüssigkeit an der Luft bei einer hohen Temperatur abgedampft wird. Der Rückstand des ätherischen Auszugs (sowohl der unveränderte, als auch der mit siedendem Wasser behandelte) wurde mit kaltem Alkohol oder Aether gewaschen, wie ich früher beschrieben, um die grüne färbende Substanz zu lösen. Der Rückstand wurde in siedendem Alkohol, dem im Nothfalle noch etwas Thierkohle zugefügt war, gelöst. Nach dem Erkalten setzte der Alkohol eine weifse krystallinische Masse ab, welche zuweilen reine Lecanorsäure, öfter aber eine Mischung von Lecanor- und Parellsäure war. Eine Methode, diese zu trennen, werde ich unten beschreiben. Die dunkelgrüne Flüssigkeit, welche man durch Waschen des Rückstandes mit Alkohol oder Aether erhält, liefs nach dem Abdampfen einen dunkelgrünen Rückstand, welcher wiederum mit Alkohol behandelt, aufser Lecanor- und Parellsäure eine kleine Menge grünlichweifses, nicht krystallinisches, unschmelzbares Fett zurückliefs, wovon die Lecanorsäure auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren noch Spuren enthält.

Aufser diesem Fette sind noch zwei andere in der alkoholischen Lösung, mit Lecanor- und Parellsäure gemischt, enthalten. Die beiden letztern trennt man davon durch Behandeln des Rückstandes der abgedampften alkoholischen Lösung mit Aetzbaryt, welcher beide Säuren löst und die Fette zurückläfst; der unlösliche Rückstand wurde nach dem Auswaschen mit Wasser wieder in Alkohol gelöst, und mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung versetzt, wodurch ein grünlichgrauer Niederschlag entstand. Das Filtrat wurde auf Zusatz von Wasser milchig, und setzte allmälig ein grünlich oder bräunlich gefärbtes leichtflüssiges Fett ab, welches auf der siedendheifsen Flüssigkeit in Tropfen gesammelt werden konnte. Der grünlichgraue Bleizuckerniederschlag wurde durch Kochen mit Salzsäure zersetzt, wodurch ein dunkelgrünes oder braunes Fett, nicht so leichtflüssig als das vorhergehende, doch aber bei der Siedhitze des Wassers schmelzend, abgeschieden wurde.

II. Das alkoholische Extract, welches durch Behandeln der mit Aether erschöpften Flechte, mit kochendem Alkohol in verschiedenen Portionen erhalten wurde, hinterliefs, nachdem der Alkohol abdestillirt war, einen dunkelgrünen, theilweise braun gefärbten Rückstand. Er besafs einen sehr bittern, jedoch nicht scharfen und adstringirenden Geschmack. Die ganze Masse wurde in einem verschlossenen Gefäfse mit kaltem Alkohol behandelt, welcher einen grofsen Theil des Chlorophylls zugleich mit den zwei oben erwähnten schmelzbaren Fetten und etwas Parellsäure auszog. Der jetzt heller wie vorher gefärbte Rückstand wurde mit einer zu seiner Lösung hinreichenden Menge kochenden Alkohols behandelt. Die Lösung liefs man langsam abkühlen. Nach einigen Stunden fand man den Boden des Gefäfses mit einer grofsen Menge einer grünlichweifsen flockigen Substanz bedeckt. Es war diefs das schon oben erwähnte weifse unschmelzbare Fett mit kleinen, glänzenden, regelmäfsigen, grünlichen Krystallen von Parellsäure. Diese Krystalle waren so

schwer, dafs sie von dem um sie herumschwimmenden Fette durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Alkohol, welcher das Fett mechanisch mitnahm, ohne die Krystalle anzugreifen, getrennt werden konnten. Sie wurden hierauf in siedendem Alkohol gelöst, woraus sich die Säure beim Erkalten als weifse Nadeln ausschied. Das weifse, zugleich mit den Krystallen aus dem heifsen Alkohol ausgeschiedene Fett wurde durch Wiederauflösung in kochendem Alkohol und Filtration der Lösung gereinigt, indem es sich daraus beim Erkalten in weifsen Flocken, ohne eine Spur von Krystallen, ausschied. In der alkoholischen Lösung, aus welcher die Krystalle und das Fett abgeschieden waren, brachte Wasser einen weifslichgrünen Niederschlag hervor, welcher aus Parellsäure und den zwei schmelzbaren Fetten bestand. Das Wasser färbte sich dabei bräunlich gelb. Bei dem Abdampfen desselben setzte sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und den Seiten des Gefäfses eine dunkelbraune, in Wasser unlösliche Substanz ab. Wurde der dunkelbraune und klebrige Rückstand mit Wasser behandelt, so blieb diese Substanz ungelöst zurück; die erhaltene Lösung liefs beim Verdampfen unter der Luftpumpe eine klebrige braune Substanz zurück, welche nach längerem Stehen über Schwefelsäure trocken und brüchig wurde. Diese Substanz hat einen bittern Geschmack und gleicht dem Extractivstoff. Mir scheint sie ein Zersetzungsproduct der Parellsäure zu seyn. Verbrannt hinterläfst sie eine beträchtliche Menge Asche, welche aus Chlornatrium, etwas schwefelsaurem Natron, kohlensaurem und phosphorsaurem Kalke besteht; der alkoholische Auszug enthielt keine Lecanorsäure.

III. Der heifse, wässrige, durch Leinwand geseihte Auszug der Flechte setzte eine pulverförmige Substanz ab, welche aus einem flockigen Körper, wahrscheinlich Inulin bestand, mit einigen holzartigen Fasern von der Flechte selbst, und etwas von der Erde, worauf die Flechte gewachsen, als feines Pulver, beides mechanisch von der Flüssigkeit mitgerissen. Die überstehende Flüssig-

keit wurde abgegossen, das Sediment einige Zeit mit Wasser gewaschen und dann auf ein Filter gebracht. Die für Inulin gehaltene Substanz wurde aus dem Sedimente durch Aetzkalilauge ausgezogen, die alkalische Lösung filtrirt und durch Säure die Substanz niedergeschlagen. Die Flüssigkeit, aus welcher sich das Sediment abgeschieden hatte, hinterliefs beim Verdampfen dunkelbraunes Gummi.

Ich gehe nun zur Beschreibung der Eigenschaften der angeführten Körper über.

Lecanorsäure.

Die Herren Rochleder und Heldt haben in ihrer Abhandlung *) über einige Flechten, in welchen sie unter andern auch diesen Körper entdeckten, vorgeschlagen, den Namen Lecanorin in Lecanorsäure zu verändern, ein ganz naturgemäfser Vorschlag, da man nach meiner Meinung einen Körper, welcher mit Aethyloxyd eine Verbindung von so bestimmter Natur eingeht, den Namen einer Säure nicht verweigern kann. Die Lecanorsäure also hat folgende Eigenschaften: Sie löst sich sehr wenig in Wasser; 1 Theil löst sich in 2500 Theilen siedenden Wassers; beim Erkalten setzt sich diese kleine Menge als eine Masse von kleinen Krystallen ab. 1 Theil davon löst sich in 15 Theilen 80procentigem Alkohol; und in 150 Theilen Alkohol von derselben Stärke bei 15,55° C. (60° F.). Ein Theil löst sich in 80 Theilen Aether bei 15,55° C. Ihre Lösungen röthen das Lackmuspapier sehr deutlich. In kohlensauren Alkalien löst sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure. Ihre Lösungen in Baryt und Kalkwasser coaguliren, wie Rochleder und Heldt bemerkt haben, auf Zusatz von Alkohol.

Das Coagulum ist gelb; durch Erhitzen mit der alkoholischen Flüssigkeit wird es nicht zersetzt, und löst sich wieder

*) Diese Annal. Bd. XLVIII. pag. 1.

in Wasser, ohne Rückstand zu lassen Ihre Lösungen in ätzenden Alkalien werden durch Alkohol nicht coagulirt. Mit Salpetersäure gekocht zersetzt sich die Lecanorsäure unter Entwicklung von salpetriger Säure, ohne dafs die Flüssigkeit sich röthet; nach der Einwirkung enthält die Flüssigkeit Oxalsäure. Mit etwas verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und einige Stunden an einen warmen Ort gestellt, wird die Lecanorsäure ebenso vollständig, wie durch Alkalien, in Orcin verwandelt. Welche Wirkung die Schwefelsäure hierbei ausübt, kann ich nicht sagen. Siedende Essigsäure löst die Lecanorsäure leichter wie siedendes Wasser, beim Erkalten krystallisirt sie daraus in kleinen Nadeln. Ein Tropfen Eisenchloridsolution bringt in einer alkoholischen Auflösung der Lecanorsäure eine dunkle purpurrothe Färbung hervor. Wasser schlägt sie aus dieser Lösung hellpurpurfarben nieder. Ein grofser Ueberschufs von Lecanorsäure verhindert die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak in der Kälte, beim Sieden aber entsteht in der dunkelgelben Flüssigkeit ein brauner Niederschlag von einer Verbindung von Lecanorsäure mit Eisenoxyd. Eine alkoholische Lösung von Lecanorsäure giebt mit einer alkokolischen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd sogleich keinen, nach einiger Zeit aber einen hellapfelgrünen Niederschlag. Durch eine alkoholische Lösung von Bleizucker, Sublimat, Chlorgold und salpetersaurem Silberoxyd entsteht in einer alkoholischen Lösung der Lecanorsäure kein Niederschlag. Eine Lösung der Säure in Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyde einen Niederschlag, welcher durch Sieden der Flüssigkeit reducirt wird, wobei sich die Wände des Glases mit einer metallischen Silberhaut überziehen. Eine Lösung der Säure in Aetzkali reducirt beim Erhitzen auch Chlorgoldlösung. Bei dem Kochen mit Alkohol verwandelt sich die Lecanorsäure in Lecanorsäureäther, oder Pseudoerythrin, wie ich schon früher bekannt gemacht habe.*)

*) Diese Annal. Bd. XLV. pag. 250.

Gegenwart von Säuren scheint diese Umwandlung nicht zu begünstigen. Durch Kochen der Säure mit reinem Holzgeiste erhält man lecanorsaures Methyloxyd. Reine Lecanorsäure läfst sich hauptsächlich durch folgende Merkmale unterscheiden. Sie löst sich in der Kälte leicht und vollständig, ohne irgend einen Rückstand in Baryt- oder Kalkwasser, durch Säuren wird sie aus dieser Lösung als dicke Gallerte gefällt. Längere Zeit mit kochendem Alkohol behandelt, verwandelt sie sich vollständig in Lecanorsäureäther, ohne etwas in siedendem Wasser Unlösliches zu hinterlassen. Der trocknen Destillation unterworfen gibt sie ein Sublimat von reinem Orcin ohne Beimischung körniger Theilchen. Enthält der Sublimat aber Parellsäure, so löst er sich beim Behandeln mit Baryt- oder Kalkwasser in der Kälte blofs theilweise auf, unter Hinterlassung eines weifsen unlöslichen Körpers, eine Verbindung von Parellsäure mit Baryt oder Kalk. Längere Zeit mit kochendem Alkohol behandelt, verwandelt sich dann auch nur ein Theil in Lecanorsäureäther, welcher sich nachher gänzlich in siedendem Wasser löst, unter Zurücklassung von Parellsäure in Gestalt eines weifsen krystallinischen Körpers. Unterwirft man diesen mit Parellsäure verunreinigten Sublimat zuletzt der trocknen Destillation, so bemerkt man in der Masse des sublimirten und noch nicht krystallisirten Orcins gelbe körnige, durch Zersetzung der Parellsäure entstandene Theilchen.

Die Analyse der Lecanorsäure habe ich wiederholt, und folgende Resultate erhalten :

I.	0,3640	gaben	0,7850	Kohlensäure	und	0,1540	Wasser.
II.	0,3650	„	0,7750	„	„	0,1435	„
III.	0,3845	„	0,8140	„	„	0,1560	„
IV.	0,4530	„	0,9365	„	„	0,1890	„
V.	0,1845	„	0,3805	„	„	0,0785	„
VI.	0,4190	„	0,8670	„	„	0,1820	„
VII.	0,5103	„	1,1030	„	„	0,2090	„
VIII.	0,4730	„	1,0280	„	„	0,1985	„

Diefs giebt in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.*)
Kohlenstoff	59,63	58,71	58,53	57,16	57,02	57,21	59,74	60,09
Wasserstoff	4,70	4,38	4,50	4,63	4,72	4,82	4,54	4,66
Sauerstoff	35,67	36,91	36,97	38,21	38,26	37,97	35,72	35,25
	100	100	100	100	100	100	100	100.

Es ist ersichtlich, dafs Nr. IV., V. und VI., welche rein, aber nur mäfsig getrocknet waren (siehe die Anmerkung), folgender Zusammensetzung entsprechen:

18 At. Kohlenstoff	1375,8	—	57,61
18 At. Wasserstoff	112,3	—	4,70
9 At. Sauerstoff	900,0	—	37,69
	388,1		100,00.

Nr. VII. und VIII., welche scharf getrocknet waren, entsprechen folgender Zusammensetzung:

18 At. Kohlenstoff	1375,8	—	60,43
16 At. Wasserstoff	99,8	—	4,33
8 At. Sauerstoff	800,0	—	35,24
	2275,6	—	100,00.

Das in der ersten Formel mehr enthaltene Atom Wasser scheint mir kein Krystallwasser, oder gar hygroskopische Feuchtigkeit zu seyn, da es mit grofser Hartnäckigkeit zurückgehalten wird, denn man kann die Substanz stundenlang einer Temperatur von 100° C. aussetzen, ehe sie dieses Atom Wasser verliert. Ist die Lecanorsäure mit Parellsäure gemischt, so kann dieses Verhalten der erstern unbemerkbar werden, da die Parellsäure

*) Nr. I., II. und III. waren unrein, sie enthielten Parellsäure, Nr. IV. und V. wurden aus den Vorhergehenden durch Behandeln mit Aetzbaryt, Filtriren, Niederschlagen mit Salzsäure, Filtriren, Auswaschen und kurze Zeit Trocknen bei 100° C. (212° F.) dargestellt. Nr. VI. war reine, kurze Zeit getrocknete Säure. Nr. VII. und VIII. dieselbe, aber mehrere Stunden bei 100° C. getrocknete Säure.

im wasserfreien Zustande, in welchem sie durch kurzes Trocknen bei 100° C. leicht erhalten werden kann, mehr als 61% Kohlenstoff enthält. Ich bin defshalb geneigt, diesem überschüssigem Atom Wasser die Rolle einer Base zuzuschreiben, in welchem Falle Lecanorsäure eine zweibasische Säure wäre.

Vergebens habe ich versucht, das Atomgewicht der Lecanorsäure mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen, da weder die Analyse der Bleiverbindung, noch die Bestimmung der Kohlensäure, welche sie beim Kochen mit Aetzbaryt verliert, zu bestimmten Resultaten führte.

Lecanorsäureäther.

Dieser Körper wurde zuerst von Heeren als Product der Einwirkung von siedendem Alkohol auf Erythrin entdeckt, und von ihm Pseudoerythrin genannt. Er bildet sich leicht bei mehrere Stunden langem Kochen einer alkoholischen Lecanorsäurelösung. Die Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit siedendem Wasser behandelt, worin sich der Aether löst; beim Erkalten scheidet er sich in krystallinischen Blättchen oder in Nadeln ab. War zu gleicher Zeit Parellsäure vorhanden, so bleibt diese beim Behandeln mit siedendem Wasser ungelöst zurück. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge setzt bei dem Abdampfen noch eine kleine Menge des Aethers und eine beträchtliche Menge, durch theilweise Zersetzung der Lecanorsäure entstandenes Orcin ab. Um den Aether zu reinigen, behandelt man ihn mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge siedenden Wassers. Der überschüssige Aether schmilzt und bildet ölartige Tropfen, welche die braune färbende Substanz zurückhalten. Die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten den reinen Aether ab. Sollte er nicht ganz weifs seyn, so löst man ihn wiederum und behandelt die Lösung mit etwas Thierkohle. Beim Erhitzen mit Aether scheint die Lecanorsäure keinen Lecanorsäureäther zu bilden,

da ich durch längeres Kochen einer Lösung von reiner Säure in Aether, wobei der übergegangene Aether immer wieder zurückgegossen wurde, keine Spur von Lecanorsäureäther erhalten konnte. Diefs ist eine eigenthümliche Thatsache, da der ätherische Auszug der Flechte, wie oben erwähnt, etwas Lecanorsäureäther enthält.

Der Lecanorsäureäther hat folgende Eigenschaften : Ein Theil desselben löst sich in 96 Theilen siedenden Wassers. Beim Erkalten wird die Lösung milchig; diese Trübung verschwindet aber, sobald der Aether zu krystallisiren anfängt, und nachdem er sich gänzlich abgesetzt hat, ist die überstehende Flüssigkeit völlig durchsichtig. In Alkohol und Aether ist er löslicher als in Wasser. Seine Lösungen verändern Lackmuspapier nicht. Auf die Zunge gebracht ist er Anfangs geschmacklos, kaut man ihn aber einige Zeit, so empfindet man ein Brennen auf der Zunge. Auf Platinblech erhitzt schmilzt er zu einer ölartigen Flüssigkeit, unter Ausstofsung eines dicken erstickenden Rauches, und verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. In einer an einem Ende geschlossenen Glasröhre erhitzt, kann man ihn, ohne dafs viel Rückstand bleibt, sublimiren; die Dämpfe condensiren sich an dem kältern Theile der Röhre zu einer ölartigen, bald krystallisirenden Flüssigkeit. Der krystallinische Sublimat besitzt alle Eigenschaften des unveränderten Lecanorsäureäthers. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn leicht unter wenig Wärmeentwicklung; Wasser schlägt ihn aus der Lösung unverändert nieder. Wird die Lösung aber gekocht, so wird sie dunkelbraun, es entwickelt sich schweflige Säure, und Wasser fällt dann blofs braune Flocken. In der Kälte löst er sich nicht in Salpetersäure; damit erhitzt löst er sich zu einer rothen oder orangefarbenen Flüssigkeit, welche bei weiterem Erhitzen Dämpfe von salpetriger Säure ausstöfst. Nach vollendeter Einwirkung enthält die Flüssigkeit Oxalsäure. In Essigsäure ist er unlöslich, löslich aber in kaustischen Alkalien. Aus der alkali-

schen Lösung wird er durch Säuren als eine krystallinische, beim Erhitzen der Flüssigkeit sich wieder lösende Masse niedergeschlagen. Seine Lösung in Aetzkali kann man längere Zeit kochen, ohne dafs eine Zersetzung eintritt. Beim Kochen einer grofsen Menge desselben, in Kalilauge gelöst, in einer Retorte, und Auffangen des Destillats, fand ich in letzterm eine kleine, der Menge des angewandten Aethers aber kaum entsprechende Quantität Alkohol. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und zur Trockne verdampft; der Rückstand enthielt Orcin, was durch Behandeln desselben mit Aether oder Alkohol, worin sich das Orcin löst, gefunden wurde. Eine Lösung des Aethers in Ammoniak setzt erstern beim Abdampfen in seidenglänzenden Nadeln ab; werden diese mehrmals in Ammoniak gelöst und der Luft ausgesetzt, so wird der Aether zersetzt, und die Flüssigkeit nimmt allmählig eine rothe Farbe an. Eine Lösung des Aethers in kaustischem Baryt setzt bei lang anhaltendem Kochen allmählig kohlensauren Baryt ab. Eine Lösung des Lecanorsäureäthers in siedendem Wasser, gibt mit den wässrigen Lösungen von Bleizucker, Sublimat und schwefelsaurem Kupferoxyd keine Reaktion. Durch Bleiessig erhält man einen reichlichen Niederschlag, welcher bei dem Zersetzen durch Essigsäure wieder unveränderten Aether abgiebt. Durch Eisenchlorid erhält man einen schmutzig rothen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd gibt ohne Hinzufügung von Ammoniak keinen Niederschlag. Durch Kochen der Flüssigkeit wird der Niederschlag reducirt, es bildet sich an den Wänden des Glases ein Metallspiegel, während die Flüssigkeit eine rothe Farbe annimmt. Fügt man zu einer kochenden Lösung des Aethers eine Chlorgoldlösung, so wird letztere reducirt, wobei sich das Gold in kleinen glänzenden Schuppen abscheidet, welche sich nach längerem Kochen auf dem Boden des Gefäfses zu einem braunen Klumpen vereinigen, wobei sich zu gleicher Zeit ein eigenthümlicher, ätherartiger Geruch entwickelt. Eine Lösung

des Aethers in Aetzkali reducirt das Chlorgold augenblicklich, wobei sich das Gold als ein dunkelblaues Pulver ausscheidet' Platinchlorid gibt mit dem Aether auch nach Zusatz von Aetznatron keine Reaktion.

Die Resultate der Analyse dieses Körpers sind folgende :

I.	0,4155	gaben	0,9255	Kohlensäure	und	0,2340	Wasser.
II.	0,4255	„	0,9475	„	„	0,2335	„
III.	0,4900	„	1,0885	„	„	0,2830	„
IV.	0,3190	„	0,7070	„	„	0,1775	„
V.	0,3535	„	0,7755	„	„	0,1930	„

Hieraus erhält man folgende Zusammensetzung :

				gefunden				
	Aeq.		ber.	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	22	1681,6	61,28	61,59	61,57	61,42	61,28	60,66
Wasserstoff	26	162,2	5,91	6,25	6,13	6,39	6,17	6,06
Sauerstoff	9	900,0	32,81	32,16	32,30	32,19	32,55	33,28
		2743,8	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Lecanorsaures Methyloxyd.

Kocht man eine Lösung von Lecanorsäure in reinem Holzgeiste einige Stunden lang, so erhält man alle Säure als lecanorsaures Methyloxyd. Verdampft man die Flüssigkeit zur Trockne, behandelt den Rückstand mit siedendem Wasser und filtrirt, so erhält man diese Verbindung in seidenglänzenden Nadeln, welche die Flüssigkeit vollständig ausfüllen. Nach dem Trocknen hat sie ein glänzend krystallinisches Ansehen. Sie ist weit löslicher in Wasser, als die Aethylverbindung. Nimmt man mehr als das Wasser zu lösen vermag, so schmilzt der Ueberschufs und bildet ölartige, zu Boden sinkende Tropfen, ebenso wie die Aethylverbindung. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit milchig und der Aether krystallisirt in kleinen seidenglänzenden Nadeln. Seine Lösung in Holzgeist läfst ihn nach dem Abdampfen in glänzenden Krystallen zurück. Die Verbindung löst sich in Alkalien und wird

aus diesen Lösungen durch Säuren als eine krystallinische Masse gefällt. Die alkalische Lösung wird beim Kochen langsam, unter Entwickelung eines schwachen Geruches nach Holzgeist, zersetzt, wobei Kohlensäure an das Alkali tritt. In ihren anderen Eigenschaften und Reactionen ist sie kaum von der Aethylverbindung zu unterscheiden. Wie letztere ist auch sie flüchtig. Gegen Bleiessig, Silberoxydsalz und Goldchlorid verhält sie sich ganz gleich.

0,3055 gaben 0,6400 Kohlensäure und 0,1490 Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	57,92
Wasserstoff	5,41
Sauerstoff	36,67
	100,00.

Ist ihre Zusammensetzung jener der Aethylverbindung analog, so wird ihre Formel : $C_{20}\ H_{22}\ O_{9} = C_{18}\ H_{16}\ O_{8} + MeO$ seyn. Diese Formel erfordert in 100 Theilen :

Kohlenstoff	59,57
Wasserstoff	5,34
Sauerstoff	35,09
	100,00.

Orcin.

Dieser Körper ist schon so oft beschrieben worden und folglich so bekannt, dafs ich hier nur einige neue Details in Bezug auf seine Darstellung und einige bisher unbeobachtete Eigenschaften desselben anführen werde.

Zweckmäfsiger als bis jetzt bereitet man das Orcin durch Kochen entweder der reinen Lecanorsäure, oder des Rückstandes der grünen Mutterlauge der letztern mit einer concentrirten Aetzbarytlösung. In letzterem Falle bleiben die in dem Rückstande enthaltenen Fette und das Chlorophyll ungelöst zurück. Nach

vollendeter Zersetzung wird der überschüssige Baryt durch einen Strom von Kohlensäure entfernt. Die Flüssigkeit wird aufgekocht, filtrirt und dann zur Krystallisation verdampft. Die Krystalle sind gewöhnlich gefärbt. Um sie zu reinigen, werden sie wieder in Wasser gelöst und die Lösung mit einem Ueberschusse frischgefällten Thonerde- oder Eisenoxydhydrats gekocht, bis sie ziemlich farblos geworden ist. Die Thonerde oder das Eisenoxyd bemächtigen sich des Farbstoffes und entfärben so die Flüssigkeit. Behandelt man das abfiltrirte Eisenoxyd oder die Thonerde mit Salzsäure, so bleibt ein unlöslicher brauner Rückstand, die Ursache der Färbung des Orcins. Dieser Rückstand verhält sich wie ein Harz, da er in Wasser unlöslich, in Alkohol und Alkalien aber löslich ist. Ist das Orcin nach der Krystallisation immer noch gefärbt, so unterwirft man es in einer Retorte der Destillation. Die Destillation wird unterbrochen, sobald die Orcindämpfe färbende Materie mit herüber nehmen. Das fast weifse Destillat löst man in Wasser und verdampft die Lösung entweder im luftleeren Raume oder unter einer Glasglocke über Schwefelsäure zur Krystallisation. So gereinigt, erhält man das Orcin so farblos als man es darstellen kann. Immer behält es eine gelbliche oder blaurothe Färbung.

Salpetersäure löst das Orcin. Beim Erhitzen wird die Flüssigkeit roth, worauf plötzlich eine starke Entwickelung von salpetriger Säure eintritt, gefolgt von einem Absatze einer dunkelrothen, harzartigen, flockigen Substanz. Diese Substanz hat nach dem Trocknen eine hellrothe Farbe. Sie löst sich in Alkohol und Alkalien mit gelber oder brauner Farbe. Aus der Lösung in letzterm wird sie durch Säuren gefällt. Nach längerem Kochen mit Salpetersäure löst sie sich wieder, die Flüssigkeit wird hochgelb und enthält Oxalsäure. Eine wässerige Orcinlösung giebt mit den Lösungen von Sublimat, Bleizucker, schwefelsaurem Kupferoxyd, Leimlösung und Gallustinktur keinen Niederschlag oder Reaction, selbst beim Kochen nicht. Eisenchlorid giebt in

einer Orcinlösung einen schönen dunkelrothen Niederschlag, mit einem Stich in das Schwarze. Ammoniak zerstört diese Farbe unter Fällung von Eisenoxyd, was selbst durch einen Ueberschufs von Orcin nicht verhindert zu werden scheint. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in der wässerigen Lösung des Orcins selbst nach längerem Kochen keinen Niederschlag. Nach Zusatz von Ammoniak entsteht in der Kälte ein flockiger Niederschlag, welcher beim Erhitzen der Flüssigkeit sogleich reducirt wird und beim Kochen einen ausgezeichnet schönen Metallspiegel an den Glaswänden bildet, wobei die Flüssigkeit roth wird. Chlorgold wird durch eine wässerige Orcinlösung in der Kälte allmälig reducirt, wobei sich das Gold als ein dunkelbraunes Pulver absetzt. Beim Erhitzen tritt die Reduction augenblicklich ein. Setzt man zu einer Orcinlösung saures chromsaures Kali und kocht einige Zeit, so wird die Flüssigkeit dunkelbraun und, setzt nach und nach ein gleichgefärbtes Sediment ab. Dasselbe findet nur weit schneller statt, wenn man vorher Schwefelsäure zusetzt.

Eigenthümlich ist die Einwirkung des Chlors auf Orcin. Leitet man trocknes Chlorgas über Orcin, so schmilzt dieses und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und Entweichung einer grofsen Menge salzsauren Gases wird Chlor absorbirt. Anwendung von Hitze ändert den Procefs nicht. Nach einiger Zeit erkaltet das Product und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Das Orcin ist jetzt in einen ganz verschiedenen, chlorhaltigen Körper verwandelt, welchen man Chlororceid nennen kann. Er hat folgende Eigenschaften: Er ist sehr leicht schmelzbar, ungefähr bei 58,89° C. (138° F.). Beim Erkalten wird er wieder krystallinisch. Auf Platinblech stark erhitzt, verflüchtigt er sich theilweise unter Ausstofsung eines reizenden, erstickenden Rauches, welcher, obgleich nicht leicht, mit rother, rauchiger, grün gesäumter Flamme brennt, ohne einen bleibenden Rückstand zu hinterlassen. In einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, schmilzt er und verflüchtigt sich theilweise unter Zurück-

lassung eines bräunlichrothen Rückstandes. Die Dämpfe condensiren sich an den kälteren Theilen der Röhre zu einem bald krystallisirenden Oele. Er ist löslich in siedendem Wasser. Nimmt man mehr davon, als das Wasser zu lösen vermag, so schmilzt der Ueberschufs zu einem dicken braunen Oele. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt das Chlororceid in weifsen Nadeln. Es ist leicht löslich in Alkohol, aus welchem es beim Abdampfen in Massen von sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Seine Lösungen röthen stark das Lackmuspapier. Sein Geschmack ist nach längerem Kauen scharf und kühlend. Es ist löslich in Alkalien. Die Lösungen können, ohne sich zu zersetzen, längere Zeit gekocht werden, denn es wird bei Zusatz von Säure wieder krystallinisch ausgeschieden. Baryt bildet damit eine unlösliche Verbindung. Salpetersäure wirkt nur sehr langsam darauf ein. Man kann es lange mit der Säure kochen, bis es gelöst wird; die Lösung enthält freies Chlor. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in der alkoholischen Lösung des Körpers keinen Niederschlag, beim Kochen bildet sich aber ein beträchtlicher Niederschlag von Chlorsilber. Setzt man zu einer wässerigen Auflösung von Chlororceid Chlorgold, so wird letzteres augenblicklich reducirt. Jod verhält sich gegen Orcein nicht wie Chlor. Man kann Orcein mit Jod schmelzen, ohne dafs eine Veränderung erfolgt. Behandelt man die Masse mit siedendem Wasser und dampft ab, so wird das Jod verjagt, während Orcin zurückbleibt.

Die von mir über das Orcin angestellten Analysen entscheiden nicht zwischen der Formel : C_{18} H_{24} O_8 und C_{16} H_{22} O_7. Die erhaltenen Resultate sind folgende :

I.	0,4985	gaben	1,0610	Kohlensäure	und 0,3120	Wasser.
II.	0,4775	»	1,0150	»	» 0,3095	»
III.	0,4450	»	0,9470	»	» 0,2370	»
IV.	0,2640	»	0,5670	»	» 0,1800	»

Diefs entspricht in 100 Theilen :

	I.		II.		III.		IV.
Kohlenstoff	58,85	—	58,77	—	58,84	—	59,38
Wasserstoff	6,95	—	7,20	—	5,91*)	—	7,57
Sauerstoff	34,20	—	34,03	—	35,25	—	33,65
	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00.

Die Formel C_{16} H_{22} O_7 fordert in 100 Theilen :

Kohlenstoff	59,36
Wasserstoff	6,65
Sauerstoff	33,99
	100,00.

Die Analyse des wasserfreien oder destillirten Orcins liefert keine constanten Resultate wegen eines wahrscheinlich immer verschiedenen Wassergehalts. Die Bleiverbindung des Orcins wurde durch Fällen desselben mit Bleiessig dargestellt. Der Niederschlag war zuerst weifs, wurde aber, obgleich Orcin im Ueberschusse vorhanden war, beim Filtriren bald roth, besonders bei dem Auswaschen mit heifsem Wasser. Defshalb setze ich in die folgenden Analysen weniger Vertrauen, als ich es in einem anderen Falle thun würde. Die Verbindung war im luftleeren Raume getrocknet.

I. 0,6620 gaben 0,0745 Blei und 0,4490 Bleioxyd.
0,9045 „ 0,4745 Kohlensäure und 0,0980 Wasser.

II. 0,5940 gaben 0,1015 Blei und 0,3640 Bleioxyd.
0,3820 „ 0,1840 Kohlensäure und 0,0405 Wasser.

Hieraus läfst sich folgende Zusammensetzung berechnen :

			Berechnet	Gefunden	
				I.	II.
16 At.	Kohlenstoff	1223,0	14,06	14,50	13,31
16 „	Wasserstoff	99,8	1,14	1,20	1,17
4 „	Sauerstoff	400,0	4,62	4,36	5,84
5 „	Bleioxyd	6972,5	80,18	79,94	79,68
		8695,3	100,00	100,00	100,00.

*) Die Ursache, warum der Wasserstoffgehalt bei dieser Analyse zu niedrig ausgefallen, ist, dafs die Substanz mit noch zu heifsem Kupferoxyde gemischt wurde.

Parellsäure.

Ich nenne diesen Körper eine Säure, weil er in seinen Eigenschaften der Lecanorsäure ganz nahe steht, ausgenommen dafs er mit Aether keine Verbindung eingeht und von constanterer Zusammensetzung als jener Körper ist.

Parellsäure erhält man oft mit Lecanorsäure vermischt und die Krystalle der letztern, wenn aus einer siedenden alkoholischen Lösung krystallisirt, haben eine grofse Aehnlichkeit mit jenen der erstern. In letzterem Falle erhält man sie in Nadeln, welche sich nicht in Wasser lösen, wenn die Mischung einige Zeit mit Alkohol gekocht wird. Man kann sie daher durch Ausziehen der Flechte mit siedendem Alkohol und einige Zeit fortgesetztes Sieden des Auszuges, Abdampfen zur Trockne, Entfernung des Lecanorsäureäthers durch kochendes Wasser, Auflösen des Rückstandes in kochendem Alkohol und Krystallisation, erhalten. Wünschte man aber die Lecanorsäure, anstatt sie in den Aether zu verwandeln, rein zu erhalten, so behandelt man die Mischung beider Säuren mit kaustischem Baryt, welcher mit der Parellsäure ein unlösliches Salz bildet. Man filtrirt sogleich, wascht aus und fällt die Lecanorsäure durch Salzsäure. Den Rückstand behandelt man mit Salzsäure, wascht den Rückstand von Parellsäure gut aus, löst in siedendem Alkohol und läfst krystallisiren. Aus der grünen Mutterlauge der Lecanorsäure erhält man die Parellsäure durch freiwilliges Abdampfen, wobei sich letztere in schweren glänzenden Krystallen abscheidet, welche 1 At. Wasser mehr als die aus der heifsen Auflösung krystallisirte enthalten. Diese Krystalle sind gewöhnlich fast weifs, wenn auch die Mutterlauge stark gefärbt war, und so schwer, dafs sie leicht durch Waschen mit Alkohol gereinigt werden können, indem dieser das Chlorophyll und die leichten Fetttheilchen, ohne die Krystalle anzugreifen, entfernt. Man kann sie dann wieder in siedendem Alkohol lösen, woraus

dann die Parellsäure beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirt. Auf dieselbe Weise kann man sie aus dem oben beschriebenen alkoholischen Auszuge erhalten.

Die Parellsäure ist derselbe Körper, den ich in einer früheren Abhandlung über diesen Gegenstand, durch siedenden Alkohol aus der mit Aether erschöpften Flechte erhalten zu haben, nebenbei erwähnte. Sie hat folgende Eigenschaften. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, woraus sie sich beim Erkalten als eine leichte flockige Masse ausscheidet, worauf die Flüssigkeit beim Abdampfen noch ein wenig zurückläfst. Sie löst sich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung röthet Lackmuspapier und schmeckt sehr bitter. Die Säure selbst schmeckt erst beim Kauen bitter. Durch Wasser wird sie aus der alkoholischen Auflösung als eine gallertartige Masse gefällt. Eine siedendheifse alkoholische Auflösung scheidet sie beim Erkalten oder bei schnellem Abdampfen in weifsen Nadeln aus, welche, obgleich etwas gröfser, denen der Lecanorsäure, welche gewöhnlich in stern- oder fächerförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, ziemlich ähnlich sind. Bei langsamer Verdunstung der Lösung aber, oder auch oft beim Abkühlen einer verdünnten Auflösung, erhält man sie in kleinen, kurzen, regelmäfsigen, auf der Oberfläche stark glänzenden Krystallen von grofsem specifischem Gewichte. Diese Krystalle enthalten 1 At. Wasser mehr als die Nadeln. Bei 100° C. geben sie leicht 2 At. Wasser ab und werden undurchsichtig. Die Nadeln geben bei 100° C. 1 At. Wasser ab. Längere Einwirkung von siedendem Alkohol verändert die Parellsäure nicht. Auf einem Platinbleche erhitzt schmilzt sie, schwillt auf, wird braun und verbrennt dann ohne Rückstand. In einem an einem Ende verschlossenen Röhrchen erhitzt, schmilzt sie, es entwickeln sich Dämpfe, welche sich in dem kälteren Theile der Röhre zu einem fest und oft krystallinisch werdenden Oele verdichten; nach einiger Zeit erscheinen einige lange Nadeln in dem Sublimat. Mit Salpetersäure erhitzt,

wird die Parellsäure unter Entwickelung dichter Dämpfe von salpetriger Säure zersetzt und in Oxalsäure verwandelt. Siedende Essigsäure löst mehr davon als Wasser. Mit Aetzkali behandelt, schwillt die Säure zu einer weifsen, gallertartigen Masse auf, welche sich allmälig auflöst. Auf Zusatz einer starken Säure scheidet sich die Parellsäure als eine dicke Gallerte wieder aus. Erhitzt man die Lösung vorher, so entsteht durch Säuren kein Niederschlag, nach einiger Zeit aber setzen sich daraus kleine glänzende Krystalle ab. Kocht man die alkalische Lösung längere Zeit, so entsteht durch Säuren weder ein Niederschlag, noch bilden sich Krystalle. Mit Barytwasser behandelt, verhält sich die Parellsäure ähnlich. Sie bildet damit eine weifse unlösliche Verbindung, die abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Salzsäure keinen Niederschlag. Dieselbe Verbindung entsteht durch Vermischen von Chlorbarium mit einer ammoniakalischen Lösung der Säure, wobei ein aus kleinen krystallinischen Nadeln bestehender Niederschlag entsteht. Behandelt man jetzt diese unlösliche Verbindung mit einem Ueberschusse von Barytwasser und erhitzt die Flüssigkeit bis zum Siedpunkt, so löst er sich plötzlich vollständig auf. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich nichts aus. Bei Zusatz von Salzsäure entsteht kein, oder meistens ein geringer flockiger Niederschlag, nach einigen Stunden setzen sich aber, wie beim Kali, kleine octaëdrische, auf der Oberfläche sehr glänzende Krystalle ab. Kocht man die Lösung in Baryt längere Zeit, so wird sie gelb und es schlägt sich allmälig gelb gefärbter kohlensaurer Baryt nieder. Setzt man jetzt Salzsäure zu, so löst sich der kohlensaure Baryt ohne Rückstand, ohne dafs sich aber, selbst nach längerem Stehen, Krystalle bilden; fügt man anstatt Salzsäure, Schwefelsäure hinzu und entfernt einen Ueberschufs derselben durch kohlensauren Baryt, filtrirt und dampft zur Trockne ab, so bleibt eine braune bittere, extractivstoffartige Substanz. Ganz dieselben Verän-

derungen werden auch durch Kalkwasser hervorgebracht. Die oben erwähnten kleinen glänzenden Krystalle schmelzen, mit siedendem Wasser behandelt, zuerst, dann lösen sie sich; aus der Lösung scheiden sie sich noch nach einigen Stunden nicht ab. Sie sind leicht löslich in kaltem Alkohol, welcher sie beim Abdampfen in ihrer ursprünglichen Gestalt zurückläfst. Sie lösen sich in kaustischem Baryt; beim Kochen der Lösung scheidet sich kohlensaurer Baryt ab. Die Parellsäure löst sich in Ammoniak weniger leicht als in Kali. Die Lösung verliert beim Abdampfen das Ammoniak und hinterläfst die Säure in krystallinischen Nadeln. Die ammoniakalische Lösung nimmt beim Kochen eine hellcitronengelbe Farbe an, welche sich an der Luft in Braun, nicht in Roth verwandelt. Setzt man das Kochen fort und sobald sich die Säure auszuscheiden beginnt, frisches Ammoniak hinzu, so erhält man eine braune Lösung, welche beim Abdampfen eine braune, brüchige, durchsichtige, firnifsartige Substanz zurückläfst. Während des Verdampfens bildete sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne, braune, unlösliche Haut, wahrscheinlich, wie bei dem Extractivstoffe, in Folge einer Oxydation. Die wässerige Lösung dieser Substanz hat einen bittern, nicht adstringirenden Geschmack und röthet Lackmuspapier. Mit Eisenchlorid giebt sie einen röthlichgrauen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit farblos wird. Mit Schwefelsäure giebt sie einen braunen, mit Bleizucker einen schmutzigbraunen, langsam sich absetzenden Niederschlag, mit Barytwasser und Leimlösung keine Niederschläge. Durch fortdauernde Einwirkung von siedendem Wasser erleidet die Parellsäure eine sehr langsame Zersetzung; das Wasser färbt sich gelb und die unzersetzte Parellsäure nimmt eine gelbliche oder bräunliche Farbe an. Die Flüssigkeit hinterläfst nach dem Abdampfen eine gelbe bittere Substanz, ohne eine Spur von Krystallbildung. Die Parellsäure treibt aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. Eine alkoholische Lösung der Säure giebt mit essigsaurem

Kupferoxyd einen gelblich grünen Niederschlag. Mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung giebt sie sogleich einen reichlichen flockigen, mit Bleiessig ebenfalls einen reichlichen Niederschlag. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie keinen, nach Hinzufügung von Ammoniak aber einen gelblichen, beim Kochen der Flüssigkeit sich reducirenden Niederschlag. Durch Sublimatlösung entsteht keine Fällung.

Eine wässerige, mit Chlorgold versetzte Parellsäurelösung wird durch Kochen nicht verändert, aber eine Lösung der Säure in Kali setzt bei Zusatz von Goldchlorid, langsam, aber viel langsamer als Lecanorsäure unter denselben Umständen, metallisches Gold als ein schwarzes Pulver ab.

Die Analyse der Parellsäure gab folgende Resultate :

I. 0,4025 der (durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen Lösung dargestellten, feingepulverten und nicht getrockneten Parellsäurekrystalle) gaben 0,8280 Kohlensäure und 0,1400 Wasser.

II. 0,3300 gaben 0,6750 Kohlensäure und 0,1225 Wasser.

Diesem entsprechen in 100 Theilen :

	I.		II.
Kohlenstoff	56,88	—	56,55
Wasserstoff	3,86	—	4,12
Sauerstoff	39,26	—	39,33
	100,00	—	100,00.

In Nadeln krystallisirte Parellsäure gab folgende Resultate :

I. 0,4685 gaben 0,9915 Kohlensäure und 0,1530 Wasser.

II. 0,3700 „ 0,7840 „ „ 0,1330 „

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.		II.
Kohlenstoff	58,51	—	58,59
Wasserstoff	3,62	—	3,99
Sauerstoff	37,87	—	37,42
	100,00	—	100,00.

0,4835 Parellsäurekrystalle verloren, einige Zeit auf 100° C. erhitzt, 0,0315 Wasser = 6,51 pC. Die trockne Substanz gab hierauf bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,4290 gaben 0,9415 Kohlensäure und 0,1300 Wasser.
II. 0,2790 „ 0,6240 „ „ 0,0860 „

Diesem entsprechen in 100 Theilen :

	I.		II.
Kohlenstoff	60,70	—	61,84
Wasserstoff	3,36	—	3,42
Sauerstoff	35,94	—	34,74
	100,00	—	100,00 *).

Die durch Fällung einer weingeistigen Parellsäurelösung durch eine geistige Bleizuckerlösung erhaltene Bleiverbindung lieferte folgende Resultate :

0,2470 gaben 0,0300 Blei und 0,0510 Bleioxyd.
0,4225 „ 0,5785 Kohlensäure und 0,1040 Wasser.

Diesem entsprechen :

			Berechnet		Gefunden
21 At. Kohlenstoff	1605,1.	—	39,15	—	37,86
16 „ Wasserstoff	99,8	—	2,43	—	2,73
10 „ Sauerstoff	1000,0	—	24,41	—	25,69
1 „ Bleioxyd	1394,5	—	34,01	—	33,72
	4099,4	—	100,00	—	100,00.

Die Zusammensetzung der schweren Krystalle ist demnach folgende :

			Berechnet
21 At. Kohlenstoff	1605,1	—	56,97
18 „ Wasserstoff	112,3	—	3,98
11 „ Sauerstoff	1100,0	—	39,05
	2817,4	—	100,00.

*) Nro. I. waren Krystalle aus dem alkoholischen Auszuge, Nro. II. von denselben, nachdem sie in Alkohol gelöst, daraus in Nadeln krystallisirt und wie die vorhergehenden bei 100° C. getrocknet waren.

Oder :

		Berechnet	Gefunden
1 At. wasserfreie Säure	2592,5 —	92,02 —	93,49
2 » Wasser	224,9 —	7,98 —	6,51
	2817,4 —	100,00 —	100,00.

In Nadeln krystallisirte Parellsäure besteht aus :

		Berechnet
21 At. Kohlenstoff	1605,1 —	59,34
16 » Wasserstoff	99,8 —	3,68
10 » Sauerstoff	1000,0 —	36,98
	2704,9 —	100,00.

Bei 100° getrocknete Parellsäure besteht aus :

		Berechnet
21 At. Kohlenstoff	1605,1 —	61,91
14 » Wasserstoff	87,3 —	3,36
9 » Sauerstoff	900,0 —	34,73
	2592,4 —	100,00.

Nimmt man für die Formel der wasserfreien Parellsäure $C_{21}\ H_{14}\ O_9$ an, so ist daher jene der nadelförmigen Krystalle : $C_{21}\ H_{14}\ O_9$ + aq., jene der regelmäfsigen Krystalle : $C_{21}\ H_{14}\ O_9$ + 2 aq., und jene der Bleiverbindung : $C_{21}\ H_{14}\ O_9$ + PbO + aq.

Auf der dritten Seite wurde einer eigenthümlichen adstringirenden, in dem ätherischen Auszuge der Flechte enthaltenen Substanz erwähnt. Wird das ätherische Extract zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit siedendem Wasser behandelt, so löst das letztere aufser etwas Lecanorsäureäther etwas Orcin und diese Substanz. Die Lösung hat einen süfslich herben Geschmack und röthet Lackmuspapier. Mit Leimlösung giebt sie einen gelben flockigen, beim Kochen und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Durch Eisenchlorid entsteht eine intensiv purpurrothe Färbung. Durch Bleizucker

entsteht ein leichter flockiger, gelblich brauner, langsam sich abscheidender Niederschlag. Durch Barytwasser entsteht ein reichlicher gelblicher Niederschlag, nicht so durch Kalkwasser. Durch Schwefelsäure und Kochsalz wird die Auflösung desselben milchig, nicht aber durch Salzsäure, Borsäure oder Salmiak. Durch Sublimat, salpetersaures Silberoxyd und Brechweinstein entsteht keine Fällung. Dampft man die Lösung an der Luft bei einer hohen Temperatur ab, so setzt sich eine braune klebrige Substanz, sicher ein Oxydationsproduct, ab. Diese Reactionen, wovon die meisten nicht dem Orcin zukommen, scheinen aufser der Gegenwart dieses letzteren Körpers auf eine andere tanninartige Substanz hinzudeuten. Aus Mangel an Substanz konnte ich sie mir nicht rein verschaffen und so ihre Eigenschaften genauer bestimmen. — Das zur Trockne abgedampfte und mit Wasser behandelte alkoholische Extract enthält ebenfalls etwas in Wasser lösliche Substanz. Die Lösung besitzt eine bräunlichgelbe Farbe. Auf dem Sandbade abgedampft, scheidet sich wahrscheinlich durch die Einwirkung der Luft eine in Wasser unlösliche, in Alkohol und Alkalien aber lösliche braune Substanz ab. Im luftleeren Raume oder unter einer Glasglocke über Schwefelsäure abgedampft, bleibt ein brauner klebriger, sehr langsam trocken werdender, dann brüchiger und harter, durchsichtiger Rückstand. Er hat einen bittern und etwas salzigen Geschmack. Der Luft ausgesetzt, zieht er Feuchtigkeit an. Verbrannt, hinterläfst er eine aus Chlornatrium, etwas schwefelsaurem Natron, kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk bestehende Asche. Seine Lösung zeigt folgende Reactionen. Schwefelsäure und Salzsäure verändern sie nicht. Mit ätzenden Alkalien oder Barytwasser gekocht, entwickelt sich ein starker Geruch nach Ammoniak unter Bildung eines braunen Niederschlags. Durch Chlorbarium entsteht ein geringer Niederschlag von Schwerspath, durch salpetersaures Silberoxyd eine starke Fällung von Chlorsilber, durch Eisenchlorid eine braune Färbung

und ein röthlich grauer, mit Bleizuckerlösung ein schmutzig brauner, flockiger, in Salpetersäure löslicher Niederschlag. Platinchlorid verursacht nach einiger Zeit einen gelben flockigen, Leimlösung einen geringen, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen, Niederschlag. Mir scheint diefs eine Mischung verschiedener Substanzen, worunter wahrscheinlich die braune, durch die Einwirkung von Alkalien und siedendem Wasser auf Parellsäure entstehende Substanz. — Drei verschiedene Fette sind in der Flechte enthalten. Keines von ihnen läfst sich verseifen. Eines davon ist in der gröfsten Menge im alkoholischen Auszuge enthalten, woraus es durch Behandeln des Rückstandes mit kaltem und dann siedendem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten in grünlich weifsen Flocken absetzt, erhalten wird. Abfiltrirt und gewaschen, stellen sie eine *grünlichweifse*, auch durch lange fortgesetztes Waschen mit Alkohol nicht weifs werdende Masse. Durch das Trocknen wird sie dunkelgrüner, zusammenhängend und brüchig. Ohne Zersetzung kann dieses Fett nicht geschmolzen werden. Es löst sich in kochendem Alkohol und scheidet sich daraus beim Erkalten grofsentheils wieder aus. Die Lösung röthet nicht Lackmuspapier. Durch Wasser wird das Fett daraus in Flocken gefällt. Nach dem Abdampfen der alkoholischen Lösung bleibt es ohne eine Spur von Krystallbildung zurück. Mit ätzenden Alkalien gekocht, löst sich nur sehr wenig, die Lösung schäumt beim Kochen. Setzt man zur filtrirten Lösung eine Säure, so wird sie milchig und nach einiger Zeit scheidet sich das Fett in Flocken wieder ab. Es löst sich sehr wenig in Aether. Seine alkoholische Lösung wird durch eine geistige Bleizuckerlösung gefällt. Auf Platinblech erhitzt, zersetzt es sich unter Entwickelung desselben Geruches, welchen man beim Erhitzen von Fett gewöhnlich wahrnimmt und verbrennt unter Hinterlassung von wenig Asche.

Die zwei andern Fette sind leicht schmelzbar. Sie sind beide in dem ätherischen und alkoholischen Extracte enthalten.

Dampft man das ätherische Extract zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol, so löst letzterer den gröfsern Theil der Fette auf, unter Zurücklassung des eben erwähnten Fettes, eines grofsen Theils der Lecanor- und Parellsäure. Nach dem Abdampfen bleibt eine dunkelgrüne Masse. Diese Masse behandelt man, wie oben angegeben, mit kaustischem Baryt, löst sie wieder in Alkohol und trennt beide Fette durch Bleizucker. Das durch Bleizucker nicht gefällte Fett wird durch Wasser gefällt. Es hat einige Aehnlichkeit mit dem Xanthophyll von Berzelius. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich und klebrig, schmilzt bei 60° C. (140° F.) zu braun- oder grüngefärbten Tropfen, je nach dem Zustande des Chlorophylls, womit es gefärbt ist. Die alkoholische Lösung ist ebenso entweder braun oder grün. Beim Abdampfen bleibt das Fett ohne eine Spur von Krystallbildung zurück. In reinen oder kohlensauren Alkalien löst es sich mit einer gelblichbraunen oder grünen Farbe. Säuren fällen es wieder in Flocken, welche beim Erhitzen der Flüssigkeit schmelzen; letztere bleibt aber milchig. Verbrannt, entwickelt sich der gewöhnliche Fettgeruch. Den Bleizuckerniederschlag kann man durch Kochen mit Salzsäure zersetzen, wodurch ein dunkelgrünes, noch unter der Siedhitze des Wassers schmelzendes Fett erhalten wird. Das Chlorophyll der Flechte ist besonders in diesem Fette enthalten, von welchem ich es aber nicht trennen konnte. Schwefelsäure oder Salzsäure lösen nichts oder nur eine Spur von dem damit verbundenen Chlorophyll.

Wirklich scheinen alle drei Fette chemisch oder mechanisch eine gewisse Menge Chlorophyll zurückzuhalten, ebenso wie sich ein Gewebe von thierischem oder vegetabilischem Faserstoff mit einer kleinen Quantität Farbstoff verbinden kann, welcher ihm dann nur durch mächtige Reagentien entzogen werden kann. Das in dem wässerigen Extracte der Flechte enthaltene *Gummi* ist dunkelbraun und brüchig. Es zeigt folgende

Reactionen. Seine wässerige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Sie röthet Lackmuspapier nur wenig. Durch verdünnte Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure, durch Kalk und Barytwasser, Eisenalaun und Eisenchlorid, Bleizucker, Zinnchlorür, Borax, Brechweinstein, Gallustinktur und Leimlösung wird sie nicht verändert. Jod bewirkt eine grüne, allmälig von der Oberfläche abwärts gehende, blauwerdende Färbung. Durch Bleiessig wird sie reichlich gefällt. Mit Salpetersäure gekocht, verwandelt sich das Gummi in Schleim- und Oxalsäure. Beim Erhitzen verbrennt es unter Entwickelung eines starken Ammoniakgeruches und Hinterlassung einer beträchtlichen Menge von Asche, welche aus schwefelsaurem Kali und Natron, Chlorkalium und Chlornatrium, Thonerde, Eisenoxyd und etwas kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia bestand.

Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Thiere;

von Dr. *Carl Schmidt* aus Kurland.

In einer, unter obigen Titel (bei Fr. Vieweg in Braunschweig 1845) erschienenen physiologisch-chemischen Untersuchung, die unter R. Wagner's und Wöhler's Leitung ausgeführt, und der königlichen Societät zu Göttingen vorgelegt wurde, giebt der Verfasser, nach einer kurzen Einleitung über den Stand der physiologischen Chemie gegenüber der vergleichenden Anatomie und Entwicklungsgeschichte im Allgemeinen, als Vorwort der speciellen Beobachtungen und Folgerungen, nachstehenden allgemeinen Ueberblick der Resultate:

I. Allgemeiner Ueberblick.

Im Thier- und Pflanzenreich finden wir so oft einen merkwürdigen Zusammenhang zwischen Materie und Form, d. h. einer *bestimmten* Combination der *chemischen* entspricht so oft eine eigenthümliche Gestalt und Anordnung der *morphologischen* Elemente, dafs wir diesen Zusammenhang als einen *nothwendigen* betrachten müssen, und den geistreichen Ideen, mit denen Reil einst sein Archiv eröffnete, in modernem Gewande noch heute den Ehrenplatz in unsern Erfahrungswissenschaften einräumen können.

Je höher die Dignität eines Organs, desto mehr verschwindet die Mannichfaltigkeit der Combination seiner chemischen Elemente.

Das Nervensystem, d. h. Primitivfasern und Ganglienzellen, scheinen keine wesentlichen chemischen Verschiedenheiten darzubieten, doch läfst sich auf Grund blofser mikroscopischer Reactionen nichts Bestimmtes sagen.

Das Muskelsystem, d. h. Primitivbündel, *sowohl glatte, wie quergestreifte,* zeigen *einerlei* Zusammensetzung.

Das Gefäfssystem, d. h. die Röhrenwände, scheinen eben so wenig Verschiedenheit darzubieten — beide den Proteïnsubstanzen angehörend oder nahe verwandt.

Der Darmschlauch mit seinen Anhängseln vermittelt den Uebergang zum Hautsystem, die Epithelien schliefsen sich dem letztern an, Hornplatten und gewisse, zwischen den Epithelien und Muskelschichten liegende oder vielmehr selbst als Epithelien fungirende Membranen, zeigen dasselbe, während die zugehörigen Drüsen (Pankreas, Leber, Speicheldrüse), abgesehen von ihren besondern Secreten, aus Proteïnstoffen bestehen.

Aehnlich verhält sich das Respirationssystem — die äufsern Hüllen der Kiemenblätter, wie die Tracheen, correspondiren dem Hautsystem.

Letzteres endlich, d. h. die zum Schutz gegen die Aufsenwelt bestimmten Hüllen, zeigen die gröfste Mannichfaltigkeit in Form und Mischung.

Auf der *höchsten Stufe des Thierreichs* besteht dieses System aus Proteïnstoffen — *es ist rein animalisch;* auf der *mittlern combinirt* sich's mit dem Hautsystem der *Pflanze;* auf der *niedrigsten* endlich ist's mit *dem letztern identisch.*

Die *Mollusken* stehen demnach *höher,* als *Gliederthiere,* — *letztere* bilden den *Mittelstand,* — die *Zoophyten* sind im wahren Sinne des Worts *Pflanzenthiere.*

Höchst interefsant erscheinen sämmtliche *Uebergangsstufen:*

So die *Rankenfüfser,* deren *Cirrhen* sich histologisch-chemisch den *Gliederthieren (Crustaceen),* die *Schaalen* in gleicher Beziehung den *Zweischaalern* anreihen.

So die *Ascidien,* als Vermittler der Mollusken und Zoophyten, der feinern Structur und chemischen Beschaffenheit der Hüllen nach *Thiere mit pflanzlichem Mantel.*

So endlich die einfachsten Gebilde der Thierwelt (Bacillarier) als Uebergänge zur primären Pflanzenzelle (Essigmutter, Hefenzelle), bei denen wir mit unserer scholastischen Sonderung der Begriffe von Thier und Pflanze in's wunderlichste Dilemma gerathen: *es sind organische Wesen mit Stoffwechsel und Mischungsbestandtheilen der Pflanze, mit der Locomotion des Thieres!*

II. Specielle Beobachtungen und Folgerungen.

A. *Nervensystem.* — Bekanntlich finden wir bei den Wirbelthieren grofse Uebereinstimmung der feinern Structur und, so viel man aus miskroscopischen Reactionen schliefsen darf, auch der chemischen Constitution der Nervenelemente. Ueberall haben wir Ganglienkörper und Primitivröhren mit frisch homogenem, stark lichtbrechendem, nach dem Tode körnig gerinnendem Inhalt erfüllt. Behandlung mit Alkalien macht die äufsern Con-

turen der Ganglienzelle, wie der Primitivfaser (Zellwand) aufquellen, sie werden blafs, durchsichtig, verschwinden (Lösung), der feinkörnige Inhalt verwandelt sich in grofse, stark lichtbrechende Tropfen, die, in Säuren und Alkalien unveränderlich, durch Aether gelöst werden; Essigsäure zeigt dieselbe Wirkung, nur ohne wahre Lösung, d. h. also : überall besteht die Wand des Primitivrohres, wie der Ganglienzelle, aus dem Bindegewebe nabestehender Substanz, während Fett in eigenthümlicher Verbindung mit Eiweifs den flüssigen Inhalt bildet.

Fassen wir den Gegensatz zwischen Ganglienzelle und Primitivfaser als *nothwendige* morphologische Grundbedingung der Mechanik des Nervensystems überhaupt, als Angriffspunkt und Richtung eines wirksamen Systems von Kräften (Nervenagens, Nervenprincip etc.), so müssen wir ihn natürlich überall finden, wo wir die Wirkungen dieses Systems wahrnehmen, — und in der That, wir sehen ihn in der Thierwelt allgemein, so weit wir diese Wirkungen noch verfolgen können. *)

Es ist a priori höchst wahrscheinlich, dafs diefs eigenthümliche Kräftesystem neben einem besondern formellen auch ein eigenthümliches materielles Substrat erfordert, um in seinen Aeufserungen zur Erscheinung, somit zu unserer Wahrnehmung zu gelangen. Die chemische Analyse **) hat das letztere, wie das Mikroscop das erstere an Wirbelthieren nachgewiesen; die aufserordentliche Quantität eigenthümlicher Fette, der grofse Gehalt an Phosphorsäure findet sich in keinem Organtheile des Thierkörpers wieder. Durch die oben erwähnten Reactionen überzeugte ich mich am Schlundringe von Anodonta, Helix (po-

---

*) Valentin Verlauf und Ende der Nerven Tab. VIII., und Wagner's Handwörterbuch S. 700 (Krebs). Derselbe und Henle Müller's Archiv 1840. S. 318 (Distoma und Echinorrhynchus). Henle allgemeine Anatomie S. 773. Ehrenberg Beschreibung einer auffallenden, bisher unerkannten Structur des Seelenorgans Tab. VII.

**) Frémy l'Institut Nr. 311. pag. 435.

matia) und Limnaeus (stagnalis) als Repräsentanten der Mollusken, vom Flufskrebs, Maikäfer und der Kreuzspinne (Epeira diadema) für Gliederthiere von der gleichartigen chemischen Beschaffenheit der Nervenelemente in diesen verschiedenen Familien, so dafs ich den Schlufs auf chemische Identität des Nervensystems in der Thierreihe wenigstens nicht für zu gewagt halte : dafs man Nerven, die sich selbst für's Mikroscop schwer rein herauspräpariren lassen, nicht elementaranalysiren könne, versteht sich von selbst.

B. *Muskelsystem.* — Bekanntlich unterscheidet man bei den Wirbelthieren zweierlei morphologische Muskelelemente : quergestreifte Primitivbündel und glatte Fasern, die übrigens mannigfache Zwischenstufen, z. B. am Herzen, zeigen. Die Frage, ob diesem morphologischen auch ein chemischer Unterschied correspondire, ist bisher weder aufgeworfen, noch experimentell entschieden : letzteres dürfte überdiefs bei dem lebhaften Stoffwechsel der höhern Wirbelthiere, dessen Zwischenproducte den morphologischen Elementen sehr innig adhäriren, auch schwer ausführbar seyn. Weniger Schwierigkeiten finden wir bei der einfachern Organisation der Wirbellosen. Die Gliederthiere haben quergestreifte, Mollusken glatte Muskelelemente*), dennoch zeigt die Entwicklung beider**) grofse Uebereinstimmung, ja man beobachtet in jüngern Stadien bei Crustaceen glatte Primitivfasern, die später das quergestreifte Ansehen erlangen. Es fragte sich, ob dieselbe Uebereinstimmung in Bezug auf ihre Zusammensetzung stattfände? Ich präparirte demnach die grofsen Brustmus-

---

*) R. Wagner in Müller's Archiv. 1835. S. 318.

**) Für Wirbelthiere : Valentin Entwicklungsgeschichte S. 267 und in Müller's Archiv 1840. S. 198. Schwann mikroscopische Untersuchungen S. 156. Henle allgemeine Anatomie S. 600. — Für Cephalopoden : A. Kölliker Entwicklungsgeschichte der Cephalopoden. Zürich 1844. S. 70.

keln des Maikäfers, die Muskeln der Hinterleibssegmente des Flufskrebses und die Schliefsmuskeln von Anodonta sorgfältig vom Darmschlauch, Sternum, gröfseren Nervenzweigen etc. frei, entzog ihnen durch Maceration in Wasser den Nahrungssaft, durch Alkohol und Aether das Fett der feinsten Nervenästchen — der Rückstand mufste die reine Primitivfaser seyn. Es gaben, bei 130° getrocknet und im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom verbrannt (die Stickstoffverbindung nach der Varrentrapp-Will'schen Methode, die Berechnung immer nach Abzug der Asche, wie bei allen folgenden Analysen):

Muskelprimitivbündel.

	Quergestreifte				Glatte	
	A. Astacus fluviatil.		B. Melolontha vulg.		C. Anodonta cygnea.	
	1,a	2,b	1,a	2,b	1,a	b
C =	52,14	52,39	52,35	52,08	52,40	52,50
H =	7,10	7,18	7,20	7,14	7,34	7,26
N =	15,22	15,44	15,20	15,34	15,33.	

Aschengehalt.

A.		B.		C.
3,19	—	3,28	—	1,86.

Die Asche der Muskelprimitivbündel bestand beim Krebs (A) nur aus phosphorsaurem Kalk, beim Maikäfer (B) aus phosphorsaurem Kalk, etwas phosphorsaurer Bittererde und einer Spur Eisenoxyd, bei Anodonta (C) aus phosphorsaurem Kalk.

Wir sehen demnach bei diesen Repräsentanten der Glieder- und Weichthiere gleiche Zusammensetzung der die willkürliche Bewegung vermittelnden Organelemente. Von Zoophyten standen mir zur Untersuchung nur die einfachsten Gebilde der Thierwelt in Frustulia salina Ehrg.*) zu Gebote, auf die ich später bei

*) Ehrenberg die Infusionsthierchen als vollkommene Organismen. Berlin 1838. S. 232. Ehrenberg sah bei der nahe verwandten Navicula fulva einen breiten, dicken, der Lokomotion dienenden Fufs aus der Schaale hervortreten. a. a. O. S. 175 und 178.

Betrachtung des Hautsystems näher zurückkommen werde, ich fand 15% eines Protein ähnlichen, sehr stickstoffreichen Stoffes darin, der in seinen Reactionen (Löslichkeit nach dem Aufquellen und Durchsichtigwerden in Alkalien, die beiden letztern Phänomene ohne nachfolgende Lösung mit Essigsäure, citrongelbe Färbung beim Erwärmen mit Salpetersäure) mit diesen Muskelelementen übereinstimmte; ich werde später erwähnen, wodurch Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung unmöglich gemacht wurden.

Jedenfalls glaube ich, chemische Identität der die willkürliche Bewegung, also die rein vitalen Funktionen des Thieres vermittelnden Organelemente wenigstens höchst *wahrscheinlich* gemacht zu haben, wenn schon, wie überall, zur *vollständigen Begründung* noch viel zahlreichere Untersuchungen erfordert werden.

Vergleichen wir mit diesen Resultaten die Zusammensetzung von Fibrin, Albumin und Casein, wie sie durch die zahlreichen von Liebig veranlafsten Untersuchungen in Giefsen und durch Mulder*) ermittelt worden, so finden wir eine merkwürdige Differenz. Alle diese secundären Elementarstoffe des thierischen Organismus enthalten 55% Kohle und etwas mehr Stickstoff; meine Analysen sind sämmtlich mit so bedeutenden Quantitäten anatomisch reinen Materials angestellt, die Anwendung des Platinschiffs und Sauerstoffstroms gestattete neben genauer Wasserstoffbestimmung eine so sichere Controlle für vollständige Verbrennung der Kohle, ich habe sie endlich mit solcher Sorgfalt ausgeführt, dafs ich ihnen volles Vertrauen schenke, und doch erhielt ich nur 52,2 bis 52,5 % Kohle, und 15,2 bis 15,4 % Stickstoff. Bekanntlich hat Scherer**) es wahrscheinlich gemacht, dafs die Modificationen des Fibrins im Chylus, dem venösen und arteriellen Blut einer beständigen Verbindung des

*) Natuur en Scheikundig Archief, mehrere Jahrgänge von 1836 an.

**) Diese Annal. Bd. XL. S. 1.

Albumins mit Sauerstoff in irgend einer Form ihre chemisch-physikalische Verschiedenheit verdanken, so dafs also das relativ am meisten consolidirte arterielle Fibrin den gröfsten Sauerstoffgehalt bei gleichbleibendem Verhältnifs von Kohle : Stickstoff zeigte. Playfair's und Böckmann's*) Analysen, das Einzige, was über Muskelfaser selbst vorliegt, hatten einen ganz andern Zweck, für den histologische Reinheit des Materials nicht erforderlich war; es galt damals der Vergleichung des *ganzen* Muskels mit dem Blute im *Ganzen.* Dafs frisches Fibrin mit aufserordentlicher Leichtigkeit Sauerstoff absorbirt, hat Scherer experimentell bewiesen; — meine vorliegenden Analysen führen auf eine Annahme einer ähnlichen Metamorphose im Organismus, wonach die reine Muskelprimitivfaser als Mittelglied des Uebergangs von Albumin durch alle Modificationen des Fibrins in Chondrin durch beständigen Zutritt von O (vielleicht theilweise mit H im H O bildenden Verhältnifs) anzusehen wäre.

Wir haben nämlich :

	Protein		Muskelfaser		Chondrin
Kohlenstoff	55	—	52,3	—	50,5
Wasserstoff	7	—	7,1	—	6,8
Stickstoff	16	—	15,3	—	14,5.

Ich werde später bei dem Hautsystem darauf zurückkommen.

C. *Fortpflanzungsorgane.* — Im Ei haben wir Massendifferentiale des künftigen Organismus, wir müssen demnach die Summe der Grundbestandtheile des letzteren darin wiederfinden, und diese werden, mit Ausnahme des phosphorsauren Kalkes, keine wesentlichen Differenzen darbieten; doch fehlt auch letzterer nirgends ganz. Bekanntlich verdanken wir R. Wagner's**) Untersuchungen die Erkenntnifs des gleichmäfsigen Baues der pri-

*) Liebig's Thierchemie, analytische Belege, 2te Aufl. S. 290.

**) Prodromus historiae generationis. Lips. 1836. Beiträge zur Geschichte der Zeugung in Abhandlungen der Münchener Akademie. Bd. II. 1837.

mitiven Eier in der Thierreihe; gleiche oder wenigstens sehr ähnliche Gruppirung der chemischen Elemente scheint diesem zu entsprechen. Das Vorkommen wahrer Stearinkrystalle, wie es Vogt*) bei Alytes beobachtet, scheint isolirt dazustehen. Die unbefruchteten Eier von Astacus (fluviatilis), Melolontha (vulg.), Musca (vomitor.), Epeira (diadema), Tegenaria (domestica) als Repräsentanten der Gliederthiere, Unio (pictorum) Anodonta (cygnea), Helix (pomatia und nemoralis), Limax, (ater), Limnaeus (stagnalis) aus der Reihe der Mollusken zeigten einerlei Reactionen und zwar: Essigsäure macht Chorion und Dotterhaut aufquellen, ohne sie eigentlich zu lösen; Kali zeigt dieselben Erscheinungen; der Inhalt quillt gleichzeitig so auf, dafs die schon erweichten Hüllen gesprengt werden und zahlreiche Fetttröpfchen zum Vorschein kommen, während jene sich lösen; diese Oeltröpfchen werden von Aether mit Leichtigkeit aufgenommen. Bei Anodonta glückte es, das Keimbläschen zu isoliren — es verschwand bei der Behandlung mit Kali ganz, nur an der Stelle des Keimflecks kamen Fetttröpfchen zum Vorschein; durch Alkohol oder Salpetersäure gerann der Inhalt des Keimbläschens. — Demnach beständen Chorion und Dotterhaut aus Proteinstoffen, der Inhalt des Dotters vorwaltend aus flüssigem Fett, das Keimbläschen mit seinem wasserhellen contentum aus Albuminaten, der Keimfleck wäre ein oder mehrere Fettbläschen.**) Alle hinterliefsen eingeäschert relativ bedeutende Mengen feuerbeständiger Bestandtheile, gröfstentheils phosphorsauren Kalk.

Stellen wir diese Versuche als kleinen Beitrag mit Ascherson's***) wichtigen Beobachtungen über die Membranbildung

*) Entwickelungsgeschichte der Geburtshelferkröte. Solothurn 1842. S. 2.

**) Die meisten dieser Reactionen sind schon bei Wagner angeführt. (Lehrb. d. Physiologie. 1843. S. 40.)

***) Müller's Archiv. 1840. S. 44 fgg.

um Fetttröpfchen in eiweifshaltigen Flüssigkeiten, und vor Allem mit Wagner's tiefen Forschungen in diesem schwierigsten Gebiete der Zeugungsgeschichte zusammen, so befestigt sich die Ansicht des letzteren über Bildung und Bedeutung der einzelnen Theile des Eies immer tiefer in unserer Ueberzeugung.

Läfst sich indefs die erste Bildung der Eizelle nicht, den bisherigen Beobachtungen treu, nach bekannten mechanisch-chemischen Gesetzen erklären? Wo heterogene Körper sich berühren, findet an der Berührungsfläche Condensation Statt — die Thatsache ist für coercible Gase und Flüssigkeiten constatirt. Hat nun eine Flüssigkeit in Folge ihrer chemischen Constitution die Eigenschaft, schon durch geringe Condensation relativ fest zu werden, so wird jeder hineingebrachte Tropfen eines heterogenen Fluidums allseitig von condensirter Masse umgeben, d. h. Inhalt einer Zelle werden. Dafs einer Verbindung oder Mischung von Albumin mit phosphorsaurem Kalk wahrscheinlich jene postulirte Eigenschaft zukommt, hoffe ich später zu zeigen, dafs aber Fett und Albumin sehr heterogene Körper sind, liegt auf der Hand. In den Drüsenröhrchen des Eierstockes findet sich ene Flüssigkeit (Albumin + phosphorsaurem Kalk), jedes hineingelangende Fetttröpfchen verdichtet eine Portion zur Zellmembran. Durch eine solche Abscheidung fester Bestandtheile mufs die rückständige Albuminlösung verdünnter werden, es mufs Gleichgewichtsstreben, Endosmose eintreten, und eine Portion Flüssigkeit zwischen Fetttröpfchen und die so eben condensirte, es eng umschliefsende Membran treten: nennen wir das Fetttröpfchen *Keimfleck,* so heifst diese gebildete Blase *Keimbläschen.*

Bringen wir einen festen Körper in mit suspendirten Molecülen erfüllte Fluida, so lagern sich jene rasch auf denselben ab; man kann die Erscheinung leicht an jeder Flüssigkeit wahrnehmen, in der man etwas Kreide- oder Holzpulver suspendirt und ein Stück Kreide oder Holz hineinhält. Solche Molecüle haben wir in den Röhrchen des Eierstockes aber unzählige, es

sind mit verdichteten Eiweifshüllen umgebene Fetttröpfchen. Diese werden sich um das neugebildete *Keimbläschen* lagern, und wir haben den *Dotter*, der sich, nach Ablagerung der vorhandenen Fettmolecüle, schliefslich mit neuen Eiweifsschichten: Dotterhaut, Chorion, wie der in Salzlösung befindliche Krystall, umgiebt.

Ich meine, die Bildung der *Eizelle als solcher* läfst sich bekannten physikalisch-chemischen Vorgängen anreihen — sie ist *so* aber noch nicht lebensfähig — jene Summe von Bewegungserscheinungen, die wir Leben nennen, resultirt erst aus der eigenthümlichen Combination der erwähnten mit neuen in Bewegung gesetzten Massen und Kräften durch Zutritt eines neuen derartigen Systems, des Sperma's, bei der Befruchtung.

Betrachten wir endlich die von Ehrenberg als *Eierstöcke* gedeuteten gelblichen Massen zu beiden Seiten des Kieselpanzers in der Gallerthülle der Frustulia salina, so sehen wir das interessante Verhältnifs, dafs die *Elementaranalyse* uns unterstützt, wo wir mit unseren jetzigen optischen Hülfsmitteln (1200maliger Vergröfserung!) nicht weiter können, d. h. dafs wir mit Hülfe jener die physiologische Bedeutung von Organen ermitteln können, deren Isolirung und weitere anatomische Verfolgung selbst einem Ehrenberg bei der bewunderswerthesten Gechicklichkeit in Vivisectionen seiner mikroscopischen Objecte unmöglich wäre. Diese gelblichen Massen sind nämlich in der That nichts als Fett — sie verschwinden nach der Behandlung mit Aether, und letzterer enthält bedeutende Massen eines bräunlichen Fettes gelöst. Man kann den ganzen Auflösungsprocefs bei Exemplaren, die man zur Entfernung des Wassers vorher in Weingeist gelegt, direct unter dem Mikroscop verfolgen. Beobachtet man in gleicher Weise die Einwirkung von Kali, so sieht man, dafs dasselbe die übrige, den Kieselpanzer ausfüllende Masse (Proteinstoffe, wahrscheinlich der von Ehrenberg beobachtete Fufs?) löst, indem die gelben Massen immer mehr zusammen-

fliefsen, sphärische Gestalt annehmen und schliefslich in Gestalt grofser Oeltropfen zu den Oeffnungen des Kieselpanzers austreten. Diefs Fett ist flüssig, von der Consistenz des Menschenfettes, durch Alkalien verseifbar, erhitzt, sich mit dem specifischen Acrolein- und Fettsäuregeruch zersetzend (also Glyceryloxydhaltig). Die aus der Kaliseife abgeschiedene Fettsäure, ein bräunliches, in Lösungen Lackmus röthendes Oel, gab bei der Analyse

$$C = 76{,}03$$
$$H = 11{,}61$$

d. h. sehr nahebei die Zusammensetzung der Oelsäure, so dafs jeder weitere Zweifel über die Natur derselben gelöst war. Bei den einfachsten Thierformen, in denen wir den Eierstock noch mit Bestimmtheit anatomisch nachweisen können, ist er das einzige Organ, in dem sich ein solcher Reichthum an Fett auf einer Stelle beisammen findet — wir haben demnach allen Grund, Ehrenberg's *Idee* als *wohlbegründete Beobachtung* anzusehen.

Ueber die mit Genauigkeit im Verhältnifs zum Gewichte der Hüllen, der Muskulatur und des Kieselpanzers bestimmbare Quantität dieses Fettes (15 %), sowie über die Art der Ermittelung das Weitere im Zusammenhange beim Hautsystem.

D. *Gefäfssystem.* — Die Wände der Röhrenleitung, wie das pulsirende Centralorgan, scheinen sich in Betreff der chemischen, in mancher Hinsicht auch der histologischen Gleichartigkeit (Längs- nnd Ringfaserschichten) dem Muskel-, überhaupt den früheren Systemen anzuschliefsen. Herz- und Vorkammern mit den gröfsten Gefäfsstämmen von Unio, Anodonta, dem Flufskrebs, wie das Rückengefäfs von Squilla (mantis) und der Scolopendra (morsitans) verhielten sich in Betreff der Löslichkeit in Alkalien, des blofsen Aufquellens und Durchsichtigwerdens in Essigsäure, des Schmelzens mit dem widrigen Geruch der Albuminate, endlich des Gelbwerdens durch Salpetersäure gleich, doch

konnte ich aus Mangel an hinlänglichem Material keine Elementaranalysen anstellen.

E. *Respirationssystem.* — Bekanntlich haben wir in der Thierreihe behufs des Austausches der gasförmigen Producte des Stoffwechsels gegen den Sauerstoff der Atmosphäre innere oder äufsere Säcke, in denen mit dem Princip größstmöglichster Oberfläche zahlreiche anastomosirende Bildungssaftkanäle verlaufen. Diese gehören dem Gefäfssysteme, jene hingegen dem Hautsysteme an, dessen chemische Beschaffenheit sie theilen. Am eclatantesten stellt sich das Verhältnifs natürlich da heraus, wo sich die Contraste des Hautsystems überhaupt am schärfsten wahrnehmen lassen, nämlich bei den Gliederthieren. Das Tracheensystem der Insecten sowohl wie das der Tracheenspinnen, die Athemsäcke der Lungenspinnen und die Kiemen der Crustaceen bestehen nach Untersuchungen am Maikäfer, der Stubenfliege und Ateuchus sacer für Insecten, Flufskrebs und Krabbe, für Crustaceen,. Phalangium (parietinum) und Epeira diadema), für Tracheen- und Lungenspinnen aus *Chitin*, einer eigenthümlichen, der Holzfaser ähnlichen, doch stickstoff*haltigen*, das Hautskelett dieser Thiere bildenden Substanz, von der bei letzterem das Nähere. Als charakteristisches Kennzeichen diente die Unlöslichkeit in Kali selbst nach längerem Kochen, worauf die betreffenden Organe isolirt zurückbleiben, und sich so mit Leichtigkeit für die mikroscopische Analyse präpariren lassen. Diese ergibt nicht die mindeste Veränderung, besonders lassen sich die zierlichen Verästelungen der Tracheen trefflich für sich darstellen und beobachten.

F. *Digestionsapparat.* — Auch die Substanz des anderen, mit der Aufsenwelt direct communicirenden Rohrs, des Darmschlauchs, scheint dem Hautsysteme anzugehören. Dieser Satz stützt sich auf Untersuchung des Krebsmagens. Es besteht derselbe aus einer äufseren, dünnen, durchscheinenden, schwer zu lösenden Schleimhaut und einer inneren glashellen, die einzelnen

Theile des complicirten Magengerüstes verbindenden, mit verschieden gestalteten Haaren bedeckten Membran. Letztere wird jährlich abgeworfen, erstere bildet den neuen Magen, oder besser, das neue Epithelium. Structur und physiologische Bedeutung hat bekanntlich v. Bär *) mit gewohnter Schärfe der Beobachtung und Klarheit der Mittheilung zuerst erforscht und gleichzeitig mancherlei seit van Helmont**) und Geoffroy***) (dem Jüngeren der beiden Aelteren) über den Magenwechsel des Krebses cursirende Fabeln widerlegt. Oesterlen†) gab später eine weitläufige Beschreibung und Terminologie. Diese letztere, glashelle, sonst structurlose Membran mit ihren bunten Anhängseln (Zähnen, Platten, Haaren etc.) bildet die innerste Schicht des Darmrohrs; auf dieser liegt die erwähnte reproducirende Schleimhaut, auf letzterer endlich vom Pförtner bis zum After Quer- und Längsfaserschichten glatter Muskelfasern. Drüsen, Cylinderepithelium oder dergleichen sind auf derselben nicht wahrnehmbar — mit Mühe erkennt man hellere Zeichnungen sechseckiger Zellen, die auf ihre Entwicklungsweise schliefsen lassen. Dieser ganze innere Apparat nun besteht aus Chitin, jener eigenthümlichen Substanz, die das Hautsystem desselben Thieres bildet, aus der demnach Alles besteht, was jährlich abgeworfen uud reproducirt werden mufs. Wahrscheinlich findet dasselbe Verhältnifs bei allen Crustaceen, vielleicht bei allen Gliederthieren statt; ich machte die Beobachtung zu spät im Jahre, um ihre Allgemeingültigkeit an andern Familien und Gattungen prüfen zu können.

Der Darmschlauch der Mollusken dagegen verhält sich, wie das Hautsystem derselben, dem Muskel ähnlich. Bei Unio, Helix,

---

*) Müller's Archiv. 1834. S. 510 fgg.

**) Lithiasis Cap. VII.

***) Mémoire de l'académie des sciences. 1709. pag. 309.

†) Müller's Archiv. 1840. S. 387 u. ff.

Limnaeus, Limax findet sich nichts besonders; die glatten Elemente der Längs- und Querfaserschichten sind schmaler, als die der Schliefsmuskel. Der Darm einer Ascidie (Ascidia mammillata) zeigte dasselbe Verhalten.

G. *Hautsystem.* — Die äufseren Hüllen der wirbellosen Thiere zeigen aufserordentliche Mannichfaltigkeit der feinern Structur, wie der chemischen Beschaffenheit. Wir begegnen hier Erscheinungen, die Niemand a priori vermuthen dürfte, Erscheinungen, die, vereint mit andern, den letzten Rest chemisch-physikalischer Unterschiede zwischen Thier und Pflanze über den Haufen stofsen. Betrachten wir die chemischen Verhältnisse nach den grofsen natürlichen Ordnungen, die umgekehrt wieder durch jene charakterisirt werden.

1) Gliederthiere. — Die erste Untersuchung verdanken wir Odier*), der schon vor 20 Jahren in den Flügeldecken und Hornpanzern der Käfer und Krabben als Grundsubstanz einen, nach Behandlung mit Wasser, Alkohol und Kali, mit Beibehaltung der Form farblosen Körper entdeckte, der in seinen wesentlichen Reactionen der Holzfaser nahestehend, von ihm für stickstofffrei gehalten, und somit als eigenthümliche Modification jener, mit dem Namen „*Chitin*" bezeichnet wurde. Lassaigne's**), Payens***), Children und Daniell's †) spätere Angaben waren sehr unbedeutend, genaue elementar-analytische Bestimmungen fehlten durchaus.

Ich bediente mich Anfangs des Maikäfers; die histologischen Elemente von Panzer und Flügeldecken sind dieselben, indefs hält es schwer, vor der Behandlung mit Kali darüber in's Reine zu kommen; man sieht mehrere, beim Zerreifsen deutlich fasernde

*) Mem. de la société d'histoire naturell. Tom. I. pag. 29.

**) Compt. rend. T. XVI. pag. 1087.

***) Ebendaselbst T. XVII pag. 227.

†) Todd, Cyclopaed. of anal. and physiolog. II. p 882.

Membranen übereinander, deren oberste, vorzugsweise mit dem harzigen braunen Farbstoff imprägnirt, von dünnem Epithelium sechseckiger Zellen bedeckt, in regelmäfsigen Abständen von einander cylindrische Vertiefungen zeigt, aus denen sich einfache langgestreckte Zellen : »Haare« erheben.

Eine Portion Flügeldecken wurde successive mit Wasser, Alkohol und Aether, zuletzt mit mäfsig concentrirter Kalilösung in der Wärme so lange ausgezogen, bis sie farblos und durchsichtig erschienen; bei der letztern Operation entwickelte sich etwas Ammoniak, offenbar von dem geringen Rest der an den Flügeln gebliebenen Muskeln. Ich untersuchte sie mikroscopisch — Epithelium, Haare und ihre cylindrischen Vertiefungen waren unverändert, der braune harzige Farbstoff verschwunden — man sah mehrere Lagen scharf begrenzter Faserschichten so übereinandergelagert, dafs über jeder Längsfaserschicht eine Querfaserschicht u. s. f. lag, so dafs das Ganze mit den in der obersten Schicht steckenden unveränderten Haarzellen den Anblick eines regelmäfsigen, zierlichen Gitters darbot. H. Meyer *) hat diese Structur für Lucanus cervus ausführlich beschrieben, seine Darstellung pafst auf Melolontha und die Flügeldecken der meisten Käfer, so dafs ich eine weitere Formbeschreibung (die ohne Entwicklungsgeschichte sehr trocken ist) für überflüssig halte.

Der braune, die einzelnen Faserschichten imprägnirende und untereinander verkittende Farbstoff ist durch Säuren aus der alkalischen Lösung fällbar, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, amorph, dem Anscheine nach harzähnlich; er erfordert eine besondere Untersuchung, die namentlich in Bezug auf mögliche Metamorphosen in die andern Farbstoffe der Käfer von Interesse wäre.

Was nun das eigentliche Chitin, d. h. den in Wasser, Al-

---

*) Müller's Archiv. 1842. S. 12 — 16.

kohol, Aether und Kali unlöslichen, farblosen, durchscheinenden Rückstand der Flügeldecken betrifft, so sprechen schon die scharfen Conturen ihrer histologischen Elemente, namentlich die vollkommene, durch Messung leicht zu bestätigende Erhaltung der Haarzellen für die Eigenthümlichkeit dieser Substanz als Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff und Sauerstoff-Combination. Diefs Chitin löst sich ohne Farbenveränderung in concentrirter Salz- oder Salpetersäure, kann jedoch Tage lang mit der concentrirtesten alkalischen Lösung unverändert im Sieden erhalten werden. Mit Wasser in hermetisch verschlossenen Metallröhren auf 280° erhitzt, wird es braun und brüchig, — dennoch enthält das Wasser keine Spur gelöst, und die feinere Structur zeigt sich dem bewaffneten Auge unverändert. Mäfsig concentrirte Kalilösung bei Anwendung starker Glasröhren und Steigerung der Temperatur auf 210° zeigt dasselbe Resultat; eben so natürlich auch Wasser bei niedrigeren Temperaturen. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen quillt es auf und zerfliefst ohne Farbenveränderung; allmälig färbt sich die Lösung, und nach 48 Stunden hat man eine, durch einen geringen, höchst fein suspendirten Niederschlag schwarz gefärbte Flüssigkeit, von stechendem Geruch, in der durch Kaliüberschufs oder Platinchlorid Ammoniak nachweisbar ist, während das Destillat, mit Schwefelsäure und Alkohol erhitzt, Essigäther entwickelt, Quecksilberoxyd ohne Reduction zu Oxydsalz löst, nach Essigsäure riecht, kurz, eine bedeutende Menge dieser Säure enthält. Dabei entwickelt sich keine schweflige Säure, es bildet sich, wie aus dem Verhalten gegen Quecksilberoxyd hervorgeht, keine Ameisensäure, deren Bildung selbst nach 14tägigem Stehen an der Luft nicht wahrgenommen werden konnte. Der trocknen Destillation unterworfen gehen Wasser, Essigsäure und essigsaures Ammoniak, endlich brenzliches Oel, doch in verhältnifsmäfsig geringer Menge über; die rückständige Kohle hat so genau die Form der Flügeldecken, dafs man ganze, mittelst Kali in farblos

durchsichtige Chitinskelette verwandelte Käfer nach dem Trocknen und passenden Aufspiefsen ohne die mindeste Structurveränderung gehend, laufend oder fliegend verkohlt darstellen kann. Diese Eigenthümlichkeit der Destillationsproducte veranlafste Odier, den Stickstoffgehalt zu übersehen; da dieser als essigsaures Ammoniak neben freier Essigsäure austrat, konnte keine Farbenveränderung des gerötheten Lackmuspapiers stattfinden.

Dennoch sind es, wie man leicht sieht, vorzugsweise negative Charaktere, die diese Substanz als eigenthümlich bezeichnen; auch die Corticalsubstanz der Haare, Cutis, Nägel und Epidermisschuppen der Wirbelthiere sind sehr schwer löslich in Kali, und nur, wenn sämmtliche Analysen der aus verschiedenen Organen und Thieren dargestellten Substanz übereinstimmten, war ihre Eigenthümlichkeit als bewiesen anzusehen. Ich unterwarf daher die ganzen Panzer der Maikäfer nach dem Herauspräpariren des Intestinaltractus, eben so Panzer und Flügeldecken von Atenchus sacer derselben Behandlung, wo sich's ja herausstellen mufste, ob die geflügelten Bewohner Algiers trotz der Verschiedenheit von Nahrung und Klima denselben chemischen Stoff produciren oder nicht. Folgendes sind die analytischen Resultate :

	Melolontha vulgaris				Atenchus sacer
	a. Flügel allein		b. ganze Panzer		c. ganze Panzer
	1,a	2,a	1,a	2,b	
Kohlenstoff =	46,69		46,70	46,80	
Wasserstoff =	6,69	6,72	6,54	6,63	
Stickstoff =	6,33		6,36	6,48	6,57

Aschengehalt.

a)		b)		c)
0,5	—	0,66	—	0,00.

Endlich wurde die Abwesenheit von Schwefel oder Phosphor durch Glühen mit einem Gemenge von gebranntem Marmor und Salpeter auf die von Wöhler *) angegebene Weise ermittelt.

*) Diese Annal. Bd. LI. S. 157 in den Untersuchungen über die Chinonreihe.

Die Uebereinstimmung ist vollkommen, wir haben alles Recht, diese Substanz als eigenthümlich anzusehen. *Jetzt* konnten für bestätigende Untersuchung anderer Glieder dieser Familie die wesentlichsten Reactionen, nämlich die Unlöslichkeit in Kali, das Verhalten beim Erhitzen und gegen concentrirte Säuren genügen. Ich untersuchte so:

Aus der Ordnung:	Die Arten:
Eleutherata:	Carabus (hortensis, auratus etc.), Calosoma (sycophanta), Cicindela (campestris), Meloë (proscarabaeus).
Ulonata:	Forficula (auricularia), Gryllus (campestris), Locusta (viridissima), Gryllotalpa (vulgaris).
Synistata:	Ephemera (vulgata), Libellula (depressa) und mehrere Phryganeenarten.
Piezata:	Vespa (crabro), Apis (mellifica), Formica (rufa).
Rhynchota:	Aphis (Rosae), Nepa (cinerea), Hydrometra (paludum).
Antliata:	Simulia (reptans), Musca (domestica und vomitoria), Sargus (cuprarius).
Glossata:	Tinea (pallionella), Hybernia (brumata), *Bombyx* (pini), Cossus (ligniperda), Sphinx (Ligustri) u. A.

Aufserdem zahlreiche Larven und Puppen, theils der bezeichneten, theils anderer Arten und Gattungen, deren systematische Namen ich im Augenblick nicht notirt und jetzt vergessen habe. Bei Allen zeigt die feinere Structur grofse Analogie *in* der zierlichen Gruppirung der erwähnten Längs- und Querfaserschichten. Man sieht nach der Behandlung mit Kali die spafshaftesten Metamorphosen; der prachtvollste Trauermantel, Sphinx oder Papilio wird farblos und durchsichtig, wie die gemeinste Imme; der Pfauenschwanz mit dem herrlichsten Farbenspiel ist von der Motte nicht zu unterscheiden.

Doch wenden wir uns zu den Crustaceen und wir erhalten

dasselbe merkwürdige Resultat. Entzieht man dem Brustpanzer des Flufskrebses mit verdünnter Säure die Kalksalze und macerirt ihn ein paar Tage lang in heifser Kalilösung, so hat man ein farbloses Chitinskelett vor sich, in dem man mit Hülfe des Mikroscops zahlreiche durcheinander gewebte Längs- und Querfaserschichten unterscheidet. Es scheinen hier die Kalksalze als Bindemittel dieser Fasern den harzigen Farbstoff der Käfer zu ersetzen. Die Zahl dieser Faserschichten steigt mit Alter und Dicke des Panzers, ist daher z. B. beim Hummer sehr bedeutend. Panzer vom Flufskrebs, Hummer und einer Squilla (mantis) wurden im Grofsen auf mehrerwähnte Weise präparirt — die Grundsubstanz Aller ergab, wie nachstehende Data zeigen werden, vollkommene Identität.

	a. Astac. fluviatil.		b. Astac. marin.		c. Squilla mantis.
	1,a	2	1,a	b	1,a
Kohlenstoff =	46,74		46,48	46,64	46,54
Wasserstoff =	6,64		6,43	6,53	6,77
Stickstoff =	6,59	6,35	6,54		6,79.

Aschengehalt.

a)		b)		c)
2,0	—	1,7	—	0,6.

Der Panzer dieser Thiere enthält aber noch eine gewisse Quantität Kalksalze, und zwar kohlensauren und phosphorsauren Kalk nebst etwas phosphorsaurer Magnesia. Die Gewichtsverhältnisse der letztern gegen einander, so wie gegen das sie umgebende Chitingewebe sind von physiologischer Bedeutung, es wird daher nicht überflüssig seyn, sie hier anzuführen.

	Flufskrebs		Squille		Hummer
Chitin =	46,73	—	62,84	—	22,94
Kalksalz =	53,27	—	37,17	—	77,06.

In 100 Theilen feuerbeständigen Rückstandes aber:

	Flufskrebs		Squille		Hummer
Phosphorsaurer Kalk =	13,17	—	47,52	—	12,06
Kohlensaurer Kalk =	86,83	—	52,48	—	87,94.

Wir finden hier das interessante Resultat, dafs der Gehalt an phosphorsauren Erden proportional der Quantität organisirten Chitingewebes steigt; es wird, durch frühere Analysen der Schaalen des Hummers, Flufskrebses und Cancer pagurus von Mérat-Guillot*), Chevreul**) und Göbel***) bestätigt.

Diefs Chitinfasergewebe ist aber das Resultat eines lebhaften Zellbildungsprocesses beim Schaalenwechsel; die Quantität phosphorsauren Kalkes steigt also mit der Intensität dieses Processes, für die die relativen Mengen geformten Gewebes den Maafsstab abgeben. Der phosphorsaure Kalk mufs demnach zum Zellbildungsprocesse in inniger Beziehung stehen.

Dafs das Chitingewebe einem solchen Procefs in der That seinen Ursprung verdankt, ergiebt sich aus folgenden Beobachtungen:

Ich leitete bei einigen Krebsen durch schichtweises vorsichtiges Abtragen eines Theils des Brust- oder Scheerenpanzers bis auf die oberste Pigmentschichte der drunter liegenden Membran einen Neubildungsprocefs ein. Dieser erfolgte rasch; nach acht Stunden fand sich schon eine dicke, zähe, klare Masse ausgeschwitzt (Cytoblastem); in dieser zahlreiche, in Kali und Essigsäure unlösliche Kügelchen (Fettbläschen) und andere darin lösliche Molecüle (Albuminate), sonst keine körperlichen Theile; eingeäschert hinterblieb eine bedeutende Menge phosphorsaurer Kalk (nach approximativer Bestimmung 8 pC.) nebst etwas phosphorsauren Alkalien und kohlensaurem Kalk, der als solcher nicht präexistirte. Dieser phosphorsaure Kalk war in gelöster Form darin, denn Ammoniak trübte die unter dem Mikroscope

---

*) Annal. de Chimie. Vol. XXXIV. p. 71.

**) Annal. gen. des scienc. phys. IV. p. 124 daraus in Schweigger's Journal XXXII. S. 495.

***) Schweigger's Journ. XXXIX. S. 441. Sämmtlich zusammengestellt bei Heusinger Histologie II. S. 253.

befindliche Masse sehr stark. Nach 14 — 16 Stunden hatten sich die löslichen Molecüle (Albuminate, vielleicht auch phosphorsaurer Kalk) um die Fettbläschen zu kuglichen Massen angehäuft; einige dieser Kugelhaufen hatten sich bereits mit einer Membran umgeben (primäre Zellen), andere noch nicht; gleichzeitig befanden sich zahlreiche rhomboëdrische Krystalle (von kohlensaurem Kalk) darin, die mit Säuren aufbrausten. Bei Behandlung mit Kali quollen die primären Zellen nebst körnigem (Albuminat?) Inhalt stark auf, wurden durchsichtig und lösten sich; in jeder kam das Fettbläschen als Kern zum Vorschein; sie bestanden demnach noch nicht aus Chitin, wenn diefs sich nicht vielleicht im frühen und ausgebildeten Zustande wie Gummi zu Zellmembran verhält, d. h. löslich ist. Nach 24 — 36 Stunden endlich fanden sich unter denselben Elementen viele dieser primären Zellen lang gestreckt, spindelförmig, die in Kali noch aufquollen, sich jedoch nicht mehr lösten, demnach schon aus Chitin zu bestehen schienen. Ich konnte den Procefs nicht weiter verfolgen, da mir die Thiere aus Unvorsichtigkeit starben und es zu spät im Jahre war, um neue zu verschaffen.

Wir fanden also im Cytoblastem eine bedeutende Menge phosphorsauren Kalk in gelöster Form, ferner etwas Kalk in organischer Verbindung (wahrscheinlich mit Albumin als Albuminkalk) — ich werde bei den Weichthieren im Zusammenhang auf die Deutung dieser Thatsachen zurückkommen.

Zum Hautsystem des Krebses gehören endlich noch zwei unter dem Panzer hinlaufende Membranen, deren Grundlage aus der Substanz desselben, nämlich Chitin besteht. Die äufsere bekleidet den ganzen Panzer, dessen matrix sie ist, von innen, etwa wie die dura mater die Schädelknochen; sie ist beiderseits mit einer Schicht dunkler, rundlicher, einen scharf umschriebenen dunkler granulirten Kern enthaltender Epithelialzellen bedeckt, die aus Proteïnstoffen bestehen (durch Kali gelöst werden). Ihr Gewebe selbst besteht aus zahlreichen, innig verfilzten Längs-

und Querfasern etwa von der Dicke des Bindegewebes der Conjunctiva — diese sind Chitin. In der oberen, dem Panzer zugekehrten Epithelialschicht findet sich das blaue und rothe Pigment in Form kleiner eckiger Körnchen (Krystalle?) von $^1/_{800}$, $^1/_{1200}$''', enes in den Zellkernen (primären Zellen Köllikers), dieses in eignen, denen der lamina fusca der sclerotica ähnlichen verästelten Zellen.

Diese oberste Epithelialschicht scheint die Function zu haben, den phosphorsauren Kalk, überhaupt Kalksalze (Albuminkalk) aus dem Blute abzuscheiden, denn

0,214 der ganzen sorgfältig abpräparirten und bei 120° getrockneten Schleimhaut hinterliefsen 0,025 Asche, worin 0,019 phosphorsaurer Kalk, d. h. in 100 Theilen:

Organische Substanz	88,32
Phosphorsaurer Kalk	8,89
Kohlensaurer Kalk mit etwas phosphors. Natron .	2,79.

Diese Abscheidung fand offenbar für den bei Regeneration der Schaalen vor sich gehenden Zellbildungsprocefs statt (es war Mitte September).

Ueber die physiologische Bedeutung der innersten, glashellen, structurlosen, mit eigenthümlichen Haaren bedeckten und der innersten oben erwähnten Darmwand sehr ähnlichen Membran (Heusinger's*) Respirationsmembran) konnte ich nichts weiter ermitteln; Haare und Membran bestehen aus Chitin. Erstere scheinen, wie auf der innern Darmbekleidung, nur einfache, secundäre, lothrecht ausgewachsene Zellen zwischen den andern, die sich in der Richtung der Fläche ausdehnten und verschmolzen, zu seyn; die dunklere Basis erscheint durchaus homogen, gegen den farblosen Haar- (zellen?) Inhalt scharf begränzt, und scheint mir als primäre Zelle (Kern) zu betrachten zu seyn; die

---

*) System der Histologie II. S. 254.

cylindrischen Zeichnungen in der Membran, wo die Haarzellen ausgefallen, sind Vertiefungen, in denen jene wie Pflanzenhaare in der Pflanzenepidermis steckten. Dasselbe gilt von den sogenannten Haaren der Insecten und der gleich zu erwähnenden

Spinnen. Diese waren als letzte Familie der Gliederthiere noch zu untersuchen. Zu Elementaranalysen gelang mir's nicht, hinreichendes Material zu erhalten; unsere einheimischen Repräsentanten sind zu klein und zu schwierig in gehöriger Menge anatomisch rein zu präpariren. Den Reactionen nach verhielt sich jedoch das Hautsystem sämmtlicher untersuchten Arten (Phalangium parietinum, Attus scenicus, Epeira diadema und Tegenaria domestica) wie Chitin. Schon vor der Behandlung mit Kali sieht man bei Epeira die Faserschichten sehr deutlich; die einzelnen Fasern bilden hier zierliche Wellenlinien, die sich um cylindrische Vertiefungen der obersten Schicht (zur Aufnahme der langen Haare bestimmt) schlängeln. Die ganze Zeichnung, wie die Haare, bleiben nach der Behandlung mit Kali ungeändert, das dazwischen eingestreute Pigment wird gelöst.

Wir haben hiernach in merkwürdiger Uebereinstimmung von Form und Mischung ein gemeinsames Band mehr zur Characteristik der Gliederthiere; auch eine vergleichende Histogenese wäre von grofsem Interesse, doch ist gerade in dieser Beziehung sehr wenig vorgearbeitet; ältere, in anderer Hinsicht noch jetzt klassische Arbeiten geben hier keinen Aufschlufs *).

In welcher Beziehung steht nun diefs Chitin, eine in der Thierreihe, wie wir sahen, weit verbreitete Substanz, zu den andern Hauptbestandtheilen des thierischen oder pflanzlichen Organismus, zu Albuminaten, sogenannten Kohlehydraten u. a.? Die Lösung dieser Frage ist von grofsem Interesse. Wir finden es, wie wir sahen, nur bei Gliederthieren, jenen drei Familien des

---

*) Wie Rathke's Entwickelungsgeschichte des Flufskrebses, Treviranus Arbeit über Spinnen, u. A.

Thierreiches, die, von mehr oder minder starren Panzern umhüllt, diefs Hindernifs endogener Stoffvermehrung durch periodisches Abwerfen ihrer Rüstung zu überwinden genöthigt sind. Bei vielen und gerade den gröfsten (Crustaceen) ist die *jährliche* Häutung bekannt; es mufs in kurzer Zeit eine enorme Quantität Bildungsmaterial zur Reproduction dieser abgeworfenen Hüllen gebildet werden. Diefs Material ist, wie wir sahen, Chitin, eine Substanz, die sich in *gleicher* Anordnung ihrer Elemente in der Thier- oder Pflanzenzelle *nicht* allgemein nachweisen läfst, und dennoch bilden diese Chitinophoren ihren Mantel aus thierischer, wie aus pflanzlicher Nahrung.

Nehmen wir den Menschen als »Maafs und Messer der Schöpfung« zum Vergleich, so sehen wir auch hier *scheinbar* in kurzer Frist eine enorme *besondere* Stoffproduction — ich meine die der Milch in den ersten Tagen nach der Geburt. Doch diese ist, wie gesagt, nur scheinbar — es ist ja eine blofse *Local-* und *Form*veränderung, die uns frappirt, die jene Gleichgewichtsstörung im weiblichen Organismus hervorbringt, deren Resultat wir als »Milchfieber« bezeichnen. Der Zucker wird in gleicher Anordnung seiner Elemente aufgenommen — Fett und Albuminate des Bluts, vor Kurzem noch den Uteringefäfsen zuströmend, nehmen jetzt den Weg in die Brustdrüse — von einer Vergleichung kann hier also keine Rede seyn.

Das Chitin aber enthält gerade auf die Elemente von Kohle, Wasser und Ammoniak, oder, was dasselbe sagt, von Essigsäure, Zucker, Gummi, Stärkemehl oder Holzfaser und Ammoniak — bei unsern Versuchen im Probirröhrchen des Chemikers zerfällt es in diese Elemente; man könnte wirklich versucht seyn, dem einfacheren Organismus eines Gliederthieres die Fähigkeit zuzusprechen, seinen Panzer aus Holzfaser und Ammoniak zu bilden, sprächen die obenerwähnten Beobachtungen über den Neubildungsprocefs nicht dagegen. Als einfachsten Ausdruck der Analyse können wir die Formel : $C_{17}\ H_{14}\ N\ O_{11}$ betrachten,

die sich den gefundenen Resultaten mit hinlänglicher Genauigkeit anschliefst:

	Rechnung für C_{17} H_{14} N O_{11}.	Beobachtung. Maxima.	Minima.	Mittel.	Zahl. d. Beob.
Kohlenstoff	46,83	46,80	46,48	44,66	7
Wasserstoff	6,42	6,77	6,43	6,60	
Stickstoff	6,42	6,79	6,33	6,53	9.

Die Formel enthält die Elemente von:

Kohle	C_{17}	
Wasser	H_{11}	O_{11} und
Ammoniak	H_3 N	
	C_{17} H_{14} N O_{11}	

woraus sich die Schemata für die Zersetzung durch höhere Temperatur, wie concentrirte Säuren, von selbst ergeben. Vergleichen wir die empirische Formel, d. h. den einfachsten Ausdruck der frühern Muskelanalysen in Aequivalenten = C_8 H_6 N O_3:

	Rechnung für C_8 H_6 N O_3	Mittel d. Beobacht.
Kohlenstoff	52,22	52,24
Wasserstoff	6,52	7,15
Stickstoff	15,21	15,30

mit dem in gleicher Weise für das Chitin gefundenen Werth:

Krebs					
	Chitin	C_{17}	H_{14}	N	O_{11}
	Muskel	C_8	H_6	N	O_3
		C_9	H_8		O_8

so gelangen wir zu dem interessanten Resultate, dafs die *Substanz des Panzers eines Gliederthieres die Elemente der Muskelprimitivbündel desselben Thieres plus einem sogenannten Kohlenhydrat,* d. h. Zucker, Gummi, Holzfaser u. dgl. enthält, dafs wir also die Bildung jener Substanz in so enormer Menge und verhältnifsmäfsig in kurzer Zeit durch Zusammentreten von Muskel, d. h. Blut oder Proteïn und Holzfaser zu dieser eigenthümlichen Combination sehr wohl erklären können. Würde der Krebs, falls er seinen Panzer nur aus den Albuminaten seines

Organismus reproduciren müfste, nicht an Substanzverlust beim Hüllenwechsel zu Grunde gehen? Sehen wir hier nicht eine weise Oeconomie der Natur, einen grofsen Theil durch Kalksalze, ²/₃ des Restes durch naheliegende Kohlehydrate (Algen, Conferven u. dgl.) und nur das letzte ¹/₃ des Hautcytoblastems aus der Säftemasse des Thieres bilden zu lassen? Nicht ohne Grund finden wir Magen und Darmschlauch dieser Thiere um die Häutungsperiode oder bald nachher voll Charenstengel, Confervenstückchen u. dgl.! Die Pflanzenfresser, z. B. die Maikäfer, deren wir oft so viele Tausende von den Blättern eines Baumes leben sehen, dafs wir uns des Gedankens nicht erwehren können, die Hauptbestandtheile der Pflanzenzelle, Gummi und Holzfaser, von ihnen assimilirt zu wissen, producirten demnach ihr Hautsystem aus Holzfaser und Pflanzenalbumin, die Carnivoren dagegen verzehrten gröfstentheils ihre schwächern Familiengenossen und erhielten durch diese ihren Chitinbedarf schon fix und fertig geliefert. Hätten wir hier nicht dasselbe Verhältnifs wie bei den höheren Wirbelthieren? Scheint nicht auch hier durch Entziehung einer gewissen Summe von Kraft zur Production des Bildungsmaterials der Totaleffekt in der Art vermindert, dafs wir den Carnivoren in Betreff des Empfindungs- und Vorstellungsvermögens den Platz über den Phyllophagen einzuräumen haben?

Natürlich werden diese Ansichten so lange Hypothesen, wenn auch sehr wahrscheinliche, bleiben, bis sie durch directe Beobachtung factisch erwiesen worden. Dieser Beweis nun liefse sich in genügender Schärfe auf zwei Wegen führen:

1) Durch Verfolgen der Entwickelungsgeschichte, etwa des Hummers, vom chemischen Standpunkte aus. Dieser Weg wäre nicht so schwierig, denn nach **Rathke's** Beobachtungen am Flufskrebs *) bildet sich das Hautskelett hier erst in den letzten

*) A. a. O. S. 44, 55 und 63.

Stadien, und in diesen mufs der Hummerembryo schon grofs genug seyn, um die Uebergangsstufen elementaranalytisch verfolgen zu können.

2) Durch genaueres Studium der Verhältnisse bei der jährlichen Häutung, ebenfalls an möglichst grofsen und in Menge zu beschaffenden Arten, wo sich der embryonale Panzerbildungsprocefs, wenigstens der Hauptsache nach, wiederholen mufs. Die Ausführung mufs ich der Zukunft überlassen — sie erfordert längeren Aufenthalt am Meeresstrande, der mir im Laufe dieses Sommers nicht vergönnt war.

2) *Mollusken.* — Ich habe das Hautsystem dieser Thiere im allgemeinen Theile als rein animales bezeichnet; dieser Satz stützt sich auf folgende Beobachtungen: die Schaalen von Unio und Anodonta bestehen aus übereinander gelagerten Schichten von Kalksalzen (kohlensaurem Kalk) und Albuminaten. Letztere kommen durch lösende Säuren zum Vorschein, wo sie als weifse, structurlose Lamellen zurückbleiben. Der Kalk ist wahrscheinlich in Form spitzer aneinander gereihter Rhomboëder *), in der Schaale enthalten, wenigstens zerfällt er beim Behandeln mit Essigsäure vor dem Lösen in Fasern, unter denen ich die einzelnen constituirenden Elemente noch zu erkennen glaubte. Durch die feinen Interstitien dieser Fasern dürfte das Irisiren der Schaalen, ein Interferenzphänomen, bedingt werden. Diese Kalkschaalen sind ein Absonderungsproduct des Mantels. Sie sind aufsen von einer hornähnlichen Membran bedeckt, die sich am Schlofs zum Ligament verdickt — diese verhält sich, der feinern Structur und chemischen Beschaffenheit nach, wie eine Duplicatur des Mantels. Sie zeigt nämlich als äufserste Schicht ein Epithelium fünf- bis sechseckiger kernhaltiger, mit blaugrünem oder brau-

*) Ueber die Schönheit dieser Krystalle bei Teredo gigantea vergleiche Home in Philosophical Transactions 1806 p. 276.

nem Pigment erfüllter Zellen, unter denen sich eine oder mehrere Lagen bindegewebsähnlicher Fasern befinden. Es ist nicht möglich, sie ganz von fein geschlämmten, daran haftenden Silicaten zu befreien, deren Gegenwart übrigens die Stickstoffbestimmung nicht beeinträchtigt.

0,213 dieser Mantelduplicatur mit der Pincette abgezogen (bei 120° getrocknet) geben 0,037 Asche = 17,4 pC.

0,369 Substanz geben 0,739 Platinsalmiak = 15,22 pC. Stickstoff. Von den structurlosen, beim Auflösen in Säuren zurückbleibenden Membranen geben:

0,165 bei 120° getrocknet 0,0195 Asche = 11,82 *pC. (die* erwähnten Silicate).

0,261 Substanz 0,554 Platinsalmiak = 15,11 pC. Stickstoff.

Beide gehören also im Wesentlichen derselben Klasse von Substanzen (Muskel, Bindegewebe) an. Dasselbe gilt von den Nacktschnecken, denn

0,311 Mantellappen von Limax durch Ausziehen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt, bei 120° getrocknet, hinterliefsen 0,014 Asche, gröfstentheils phosphorsauren Kalk = 4,5 pC.

0,367 derselben geben 0,837 Platinsalmiak = 15,00 pC. Stickstoff.

Mit Wasserschnecken (Limnaeus, Planorbis, Paludina) läfst sich nichts anfangen, da sie eine ganze Fauna und Flora mikroscopischer Gebilde (Bacillarier und Conferven) mit sich herumschleppen. Dagegen finden wir bei Helix (pomatia, nemoralis und hortensis) als innerste Schicht des Kalkgehäuses eine glashelle structurlose Membran, auf der sich beim Embryo die ersten Kalkschichten bilden — sie ist durch Ausziehen des kohlensauren Kalks mit verdünnten Säuren leicht isolirbar.

0,203 derselben (Helix nemoralis) bei 120° getrocknet, geben 0,0032 Asche = 1,58 pC.

0,289 derselben (Helix nemoralis) bei 120° getrocknet, geben 0,692 Platinsalmiak = 15,27 pC. Stickstoff.

Die himmelweite Verschiedenheit des Hautsystems dieser Familien von denen der Gliederthiere ist evident.

Verweilen wir noch einen Augenblick bei den Kalkschaalen und fassen das Verhältnifs von kohlensaurem zu phosphorsaurem Kalk in's Auge.

3,486 Anodonta Schaalen bei 120° getrocknet, hinterliefsen geglüht, nach Abzug der beim Auflösen zurückbleibenden Kohle, 3,434 feuerbeständigen Rückstand, worin 0,019 phosphorsaurer Kalk.

1,831 Helix (nemoralis) Schaalen 1,760 feuerbeständigen Rückstand, worin 0,0165 phosphorsaure Erden (Kalk mit Spur Magnesia). Demnach:

	Anodonta.		Helix.
Structurlose Membran	1,49	—	3,88
Feuerbeständiger Rückstand	98,51	—	96,12.

In 100 Theilen des feuerbeständigen Rückstandes:

	Anodonta.		Helix.
Kohlensaurer Kalk	99,45	—	99,06
Phosphorsaurer Kalk	0,55	—	0,94.

Wir haben hier *fast gar keinen* Zellbildungsprocefs, lauter amorphe, erhärtete, von Kalkschichten getrennte Schleimmassen (Albuminate) und — fast gar keinen phosphorsauren Kalk; das Zusammentreffen ist zu auffallend, als dafs man es nicht als Bestätigung der oben aufgestellten Ansicht über die physiologische Bedeutung dieses Salzes ansehen sollte. Ich glaube, wie gesagt, dafs eine bestimmte Verbindung von Albumin mit phosphorsaurem Kalk, oder besser, eine mit einer gewissen Portion des letztern gesättigte Albuminlösung vorzugsweise die Fähigkeit besitzt, sich in Berührung mit heterogenen Körpern zu relativ festen Membranen um diese herum zu verdichten, d. h. die Wand primärer Zellen zu bilden — doch ist mir's bis jetzt nicht gelungen, experimentell mit genügender Schärfe das »Wie« und »Warum« zu ermitteln.

Bevor wir die Weichthiere verlassen, erlaube ich mir noch einige Worte über die physiologische Bedeutung der Mantellappen von Unio und Anodonta anzuführen, die wirklich interessant ist.

Dieser Mantel besteht nämlich aus einer mittlern Schicht bindegewebsähnlichen spärlichen Fasergewebes, das nach innen von Flimmerepithelium, gegen die Schaale hin jedoch von sogenanntem Drüsenepithelium, d. h. den Leberzellen ähnlichen kernhaltigen Epithelialzellen bedeckt wird. Während nun das erstere die Kiemen beständig mit frischem Wasser zu versorgen hat, ist die Function dieser offenbar die, das Blut zu zerlegen, *eine* schon durch die Kohlensäure der Luft oder des Wassers zersetzbare Verbindung von Albumin mit Kalk gegen die Schaale hin zu secerniren, den phosphorsauren Kalk dagegen zurückzuhalten und den Organen zurückzuliefern, die seiner zum Zellbildungsprocefs bedürfen (Hode und Eierstock). Es scheint mir diese Ansicht durch folgende Facta begründet :

0,7745 sorgfältig abpräparirter Mantellappen von Unio bei 120° getrocknet, hinterliefsen 0,136 Asche, worin 0,115 phosphorsaurer Kalk.

0,610 derselben von Anodonta 0,112 Asche, worin 0,091 phosphorsaurer Kalk.

Demnach in 100 Theilen Mantellappen :

	Unio.		Anodonta.
Phosphorsaurer Kalk.	14,85	—	14,91
Kohlensaurer Kalk, phosphors. Natron Chlornatrium und Gyps	2,71	—	3,45
im Ganzen	17,56	—	18,36 pC.

feuerbeständigen Rückstandes.

Wir sehen, der Gehalt an phosphorsaurem Kalk ist constant so enorm, dafs er nicht als zufällig betrachtet werden kann.

Dagegen hinterliefs der zwischen Schaale und Mantel befindliche, nur wenig Epithelialzellen eingemengt enthaltende *form-*

lose Schleim beim Einäschern unter dem characteristischen Geruche verbrennender Albuminate fast den gröfsten Theil als farblose Asche, die, unter starkem Brausen in Säuren löslich, fast nur kohlensauren Kalk enthielt. Dieser präexistirte jedoch in diesem Schleime nur zum kleinsten Theil, indem Säuren in dem letztern nur unbedeutende Gasentwickelung veranlafsten, Oxalsäure jedoch sogleich einen dicken, weifsen, aus oxalsaurem Kalk und Albumin bestehenden Niederschlag hervorbrachte. Der Kalk war also in Form einer leicht zersetzbaren Verbindung mit Albumin als lösliches, wenn wir wollen, basisches Kalkalbuminat darin enthalten.

Addiren wir diese beiden Secrete, so müssen wir die Summe, somit die Controlle unseres Satzes im Blute dieser Thiere wieder finden:

7,560 Blut aus Herz und Vorkammern einiger 40 Anodonten (durch Anstechen kurz vor der Systole erhalten) bildeten nach dem Umrühren mit einem Glasstäbchen ein geringes farbloses Gerinnsel, getrocknet 0,0025. Das Ganze nach Entfernung dieser Flocken im Wasserbade, zuletzt bei 120° eingetrocknet, betrug 0,061; diefs eingeäschert hinterliefs 0,0302 weifser Asche, davon in Wasser löslich 0,0025; der in Essigsäure mit starkem Brausen lösliche Rückstand gab 0,0026 phosphorsauren Kalk.

Ich mufs bemerken, dafs das Blut frisch aus dem Herzen gelassen ganz klar und farblos war, mit Säuren aber nicht brauste, demnach keine kohlensauren Salze enthielt, obschon es schwach alkalisch reagirte; der in Wasser lösliche Theil enthielt Gyps, phosphorsaures Natron und Chlornatrium.

In einer andern Portion, die ich zufällig zwischen Uhrgläschen über Nacht stehen gelassen, fand ich am andern Morgen die ganze Oberfläche mit einer dünnen Krystallhaut bedeckt. Diese Krystalle unter das Mikroscop gebracht, zeigten die schönsten regelmäfsigen Formen, obschon schwer zu entwickelnde Combinationsverhältnisse; sie lösten sich unter starker Kohlen-

säureentwickelung in Säuren, und Prof. Wöhler machte mich auf die frappante Aehnlichkeit mit der Krystallform des Gay-Lussits aufmerksam. In der That schienen dieselben neben überwiegenden Mengen Kalk, der Reaction mit Ueberchlorsäure nach zu schliefsen, noch Natron zu enthalten, und das einfache erste oder zweite Kalkspathrhomboëder war es bestimmt nicht.

Das ersterwähnte Gerinnsel verhielt sich gegen Alkalien, von denen es gelöst, so wie gegen Salpetersäure, die es citronengelb färbte, wie ein Albuminat; eben so die organische Substanz des eingetrockneten Rückstandes, die beim Abdampfen Häute bildend, sich beim ersten Erhitzen nur schwach *trübte*, demnach dem Caseïn verwandt zu seyn schien.

Fassen wir das Gesagte zusammen, so ergiebt sich, dafs das Blut dieser Thiere wesentlich eine schon durch die Kohlensäure der Luft, des Wassers oder des Stoffwechsels zersetzbare Verbindung von Albumin mit Kalk, phosphorsaurem Kalk und Natron enthielt, und zwar, dem Gewichte nach, in 1000 Theilen:

	Wasser	991,46	
	Fibrin	0,33	
mit	Albumin	5,65	in eigenthümlicher
	Kalk	1,89	Verbindung.
	Phosphorsaures Natron, Gyps, Chlornatrium	0,33	
	Phosphorsaurer Kalk . . .	0,34.	

Diefs eigenthümliche Kalkalbuminat — wir wollen es der klarern Anschauung halber das neutrale nennen — wird also durch die erwähnten Epithelialzellen in freies Albumin und basischen Albuminkalk zerlegt; letzterer wird als formlose Masse gegen die Schaale hin abgesondert, um als solcher, fast unorganisirt, den Gesetzen der Krystallisation folgend, zur Verdickung derselben beizutragen; ersteres (das freie Albumin) geht mit dem phosphorsauren Kalk wieder in den Kreislauf über, um im

Drüsensystem des Hodens oder Eierstockes rein animalen Functionen, dem Zellbildungsprocefs der primitiven Eier oder der Mutterzellen der Samenfäden zu dienen.

Wir haben jetzt noch die Zoophyten durchzunehmen — werfen wir aber vorher einen Blick auf die beiden in jeder Beziehung höchst interessanten Uebergangsformen der Mollusken und Crustaceen, diese als Uebergänge der erstern zu den Pflanzenthieren.

3) *Rankenfüfser.* — Ich habe Lepas (laevis) untersucht: Stiel und Extremitäten (Cirrhen) auf die mehrfach erwähnte Weise mit Kali behandelt, werden farblos und durchsichtig — eben so die verästelten, gegliederten und einfachen Haarzellen. Sie erweisen sich als Chitinröhren zu Schutz und Stütze der zahlreichen, ihre futteralartig aneinander geschobenen Stücke regierenden und in denselben spielenden Muskeln. Die Innenfläche dieses Chitinrohres ist mit einer Schicht denen der Choroidea ähnlicher Pigmentzellen bekleidet, wie sie auch die dem Körper zugekehrten concaven Flächen der gegliederten Kalkschaalen bedeckt, die, den analogen Gehäusen der Bivalven entsprechend, doch wieder durch Chitin-, also Crustaceenligamente untereinander verbunden werden. Die Analogie dieser gegliederten Kalkschaalen mit denen der Conchiferen erhellt aus folgenden Bestimmungen:

1,766 bei 180° getrocknet, hinterliefsen geglüht nach Abzug der beim Auflösen zurückbleibenden Kohle 1,7115 feuerbeständige Bestandtheile, worin 0,012 phosphorsaurer Kalk.

Demnach enthielten 100 Theile Schaalen:

Albuminate	3,09
Feuerbeständige Bestandtheile	96,81

und 100 Theile der letztern:

Kohlensauren Kalk	99,30
Phosphorsauren Kalk	0,70.

Genau, wie bei Unio, blieben auch hier die erwähnten Albu-

minate in Form structurloser weifser Häute beim Behandeln mit verdünnten Säuren zurück; doch sind die Kalkschaalen von Lepas auf der äufsern Seite ohne den hornartigen Ueberzug der Anodonten (verhärtete Duplicatur des Mantels) frei mit der letzten Kalklamelle (oder besser den ältesten Kalkschichten) zu Tage liegend.

Die Rankenfüfser behalten also selbst vom rein chemischen Standpunkt aufgefafst, ihre Stellung in der Thierreihe.

4) *Ascidien.* — Diese, in Bezug auf Entwickelungsgeschichte immer noch zu wenig erforschten Thierformen bieten uns höchst interessante Erscheinungen. Ich untersuchte Ascidia (Cynthia) mammillaris *). Der dicke fleischige Sack, in dem Kiemen- und Darmschlauch, Leber und Eierstock oder Hode stecken, besteht aus einem, dem Parenchym der Cacteen oder mancher Früchte täuschend ähnlichen Conglomerat grofser kernloser Zellen. Auf der Innenseite verbreiten sich zahlreiche verästelte Gefäfse, die mit den Kiemen communiciren. Behandelt man diesen ganzen äufsern Sack successive mit Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien, so werden Inhalt und Wände dieser Gefäfse gelöst und das klare, farblose Gewebe jener grofsen kugelrunden Zellen bleibt ohne die mindeste Veränderung der feinern Structur zurück. Es wird durch *Salpetersäure, Salz-* oder *Essigsäure*, dnrch die *concentrirteste Kalilösung nicht* verändert, ja, *mehrstündiges Sieden* mit ersterer ist ein treffliches Mittel, es klar und durchsichtig zu erhalten. In concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure dagegen zerfliefst es langsam zu farblosen Flüssigkeiten, deren Natur ich aus Mangel an Material nicht weiter untersuchen konnte. Der Wassergehalt dieser Hülle im frischen Zustande ist so bedeutend, dafs

*) Mit bekannter Liberalität opferte Prof. Wagner dieser Untersuchung zwei Exemplare aus seiner Privatsammlung (von Genua u. Marseille).

3,3175 derselben nur 0,0355 = 1,07 pC. festen Rückstandes hinterliefsen, so dafs der Mantel eines ganzen Thieres von der Gröfse einer halben Faust und 2''' Dicke getrocknet kaum 0,5 Grm. wiegt.

Die Substanz dieses merkwürdigen, auf die ersterwähnte Weise chemisch und anatomisch rein dargestellten Gewebes nun ist *stickstofffrei*, wie ich mich in zwei Versuchen mit 0,105 und 0,2065 durch Glühen mit Natronkalk überzeugte; sie verkohlt, in einer Glasröhre erhitzt, mit vollständiger Beibehaltung der Form und dem eigenthümlichen Geruch verkohlenden Pflanzenzellgewebes und verglimmt an der Luft der feinen Zertheilung halber rasch und vollständig. In Glasröhren mit Wasser auf 200° erhitzt, bleibt sie unverändert.

100 Theile des aschenfreien Gewebes enthalten :

Kohlenstoff	45,38
Wasserstoff	6,47,

d. h. *die Zusammensetzung der Pflanzenzellmembran!*

Wir sehen hier in Betreff der feinern Structür eine merkwürdige Uebereinstimmung zwischen Form und Elementarconstitution des materiellen Substrats, aber eine noch unendlich merkwürdigere Thatsache für die vergleichende Physiologie im Allgemeinen, für diese Thierformen insbesondere. Diese Organismen also, deren ganzes Leben kaum mehr als ein blofses Vegetiren, ein beständiger Assimilationsprocefs zu nennen ist, deren Gesammtnervensystem auf seine einfachsten Elemente, ein einziges Ganglion (sympathicus?) mit ein Paar auslaufenden Primitivfaserbündeln reducirt worden, diese Wesen stecken in einer pflanzlichen Hülle! Nach Milne-Edward's *) Beobachtungen

---

*) Observations sur les Ascidies composées des côtes de la manche. Paris 1841 im Auszuge von Siebold im Jahresbericht Müller's Archiv. 1842 p. CLXXX.

sollen die Ascidien in ihrer Jugend frei umherschwimmen, sich erst in einer gewissen Lebensperiode festhaften. Man könnte glauben, dafs hier eine Wucherung einfachen Pflanzenzellgewebes, man mag es nun Alge, oder sonst wie nennen, das Thier in Schlauchform umgäbe und so innig mit ihm zum Pflanzenthier im wahren Sinne des Worts verschmölze, sähe man in diesem Sacke nicht einerseits das erwähnte vollständig verzweigte Gefäfssystem, also organischen Zusammenhang mit den rein animalen Organsystemen des Thieres und sprächen andrerseits nicht Sars *) und Milne-Edwards **) Beobachtungen über *die* Entwickelung der zusammengesetzten Ascidien (Botryllus, Polyclinum u. A.) dagegen, bei denen die erste Anlage dieses Sackes schon während des Furchungsprocesses als durchsichtige, farblose gallertartige Schicht zwischen Eihülle (chorion?) *und Dotter* auftreten soll.

Schliefsen wir diese Untersuchung mit einer Betrachtung der

5) *Zoophyten* — in einem ihrer einfachsten Repräsentanten, der mehrerwähnten Frustulia salina Ehrbg. ***). Ihr Entdecker beobachtete sie zuerst in Menge auf der Königsborner Saline. Bekanntlich machte Wöhler †) vor zwei Jahren an denselben die für allgemeine Physiologie so wichtige Beobachtung der *Sauerstoffentwickelung* als *Enderesultat eines umgekehrten Stoffwechsels* oder Respirationsprocesses dieser Organismen. Derselbe hatte die Güte, mich auf das Phänomen an sich, so wie auf das herrliche Material zur nähern Untersuchung dieser Wesen aufmerksam zu machen und mich zu der Beobachtung an Ort und Stelle (auf der Rodenberger Saline) zu veranlassen — sei-

*) Froriep's Notizen III. 1837 S. 100.

**) A. a. O.

***) A. a. O. S. 232.

†) Diese Annal. 1843 S. 206.

ner freundlichen Unterstützung mit Rath und That verdankt diese Untersuchung Entstehen und glücklichen Fortgang.

Es war Ende Septembers Nachmittags 3 Uhr, als ich auf der Saline eintraf. Eine weifslich schleimige Masse bedeckte den Boden der Soolkasten, zwischen deren Schichten sich Gasblasen von 1'' — $^5/_4$' Länge und Breite und 2''' — 2'' Dicke eingeschlossen befanden. Umrühren mit einem Stocke veranlafste enorme Gasentwickelung : in einem binnen wenigen Secunden gefüllten Bierglase voll liefs sich ein glimmender Holzspahn dreimal nach der Reihe entflammen. Die Beobachtung mit einem guten Oberhäuser an Ort und Stelle ergab in den frischen obersten, vorzugsweise mit dieser sauerstoffreichen Luft gefüllten Schleimmassen keine Spur Conferven oder überhaupt anderer Gebilde, als der erwähnten Frustulia.

Die von Ehrenberg als männliche Samendrüsen gedeuteten, runden Augen ähnlichen Massen in der Mitte, wie die schmälern an den Seitenwänden des Kieselpanzers gegen die Spitze hin liegenden, die derselbe Forscher für Eierstöcke hält, waren gelbbraun. Mikroscopische Reaction, wie das Verbrennungsrohr, scheinen die Richtigkeit dieser Annahme zu bestätigen, — diese Massen bestehen, wie oben erwähnt, aus Fett. Wir sahen zugleich, dafs Kali den übrigen Inhalt des Kieselpanzers zu lösen schien. Der nach Behandlung mit Aether und verdünnter Kalilösung übrigbleibende Rückstand war bedeutend, er ergab sich als *stickstofffrei*, das Resultat der Elementaranalyse war :

0,6275 Substanz bei 120° getrocknet, gaben 0,527 CO_2 0,186 HO.

0,6275 Substanz hinterliefsen auf dem Schiffchen 0,316 Asche (Kieselsäure).

Demnach in 100 Theilen aschenfreier Substanz :

Kohlenstoff	46,19
Wasserstoff	6,63.

Das Resultat stimmt vollkommen mit den von Rochleder und Heldt als Mittel von sieben Bestimmungen:

Kohlenstoff 46,08
Wasserstoff 6,67

für die Zellmembran der Flechten erhaltenen überein; doch könnte es auch seyn, dafs der kleine Ueberschufs an Kohle und Wasserstoff einer Verunreinigung durch Rückhalt von Fett, Farbstoff etc., die sämmtlich stickstofffrei, aber sehr reich an Kohlenstoff und Wasserstoff sind, zuzuschreiben ist. Jedenfalls haben wir *Identität dieses Rückstandes mit der Membran der Pflanzenzelle.*

Der in Kali lösliche Inhalt der Kieselpanzer verhielt sich nach den Reactionen gegen Kali, Ammoniak, Essigsäure und Salpetersäure (Xanthoproteïnsäurebildung) wie Proteïn, *doch* liefs sich seine Elementarconstitution nicht mit der nöthigen Schärfe bestimmen, da der stickstofffreie Rückstand nur relativ, keineswegs absolut unlöslich in Kali ist, eine Eigenschaft, die auch der reinen Cellulose Payen's zukommt, somit beim Neutralisiren der alkalischen Lösung mit Essigsäure neben Kieselsäure ein Gemenge dieses letztern mit Proteïn niederfällt. Diefs Gemenge gab mir 8 — 12 pC. Stickstoff und

Kohlenstoff 48 — 49,7
Wasserstoff 6,7 — 6,9

Resultate, die vollkommen mit der Voraussetzung übereinstimmen.

Durch Bestimmung des Asche- und Stickstoffgehalts läfst sich demnach das Verhältnifs von Kieselpanzern zu Fett, Proteïn und Cellulose mit gehöriger Schärfe und Eleganz ermitteln. Die reine Schleimmasse (d. h. natürlich durch Auswaschen mit reinem Wasser vom Soolinhalt befreit), *vor*, der Behandlung mit Aether bei 120° getrocknet, gab nämlich:

0,4235 Substanz 0,191 Asche, worin 0,1795 Kieselsäure, 0,0115 phosphorsaurer Kalk mit etwas Eisenoxyd = 45,1 pC.

0,4375 Substanz 0,1665 Platinsalmiak = 4,35 pC. Stickstoff (nach Abzug der Asche).

Dieselbe Masse *nach* der Behandlung mit Aether, also nach Abzug des Fettes, bei 120° getrocknet :

0,2045 Substanz 0,1095 Asche — 53,545 pC.

Protein, Fibrin, Albumin und Caseïn enthalten durchschnittlich 15,8 pC. Stickstoff. Diefs zum Grunde gelegt, haben wir in 100 Theilen Frustulien :

Kieselpanzer	45,10
Fett (Eierstock, Hode?) . . .	15,77
Proteïnstoff (Fufs?)	15,12
Pflanzenzellstoff (Schleimhülle)	24,01.

Ich glaube demnach den zum Schlufs des allgemeinen Theils ausgesprochenen Satz : »*Diese Frustilien sind Wesen mit Substanz und Stoffwechsel der Pflanze, mit der Locomotion des Thieres*« zur Genüge bewiesen.

Doch sind wir überhaupt bei dem heutigen Stande der Wissenschaft berechtigt, jene Grenzlinie zwischen Thier und Pflanze ängstlich festzuhalten? Ist's nicht hohe Zeit, diese chinesische Mauer als veraltetes Erbstück systematisirenden Scholasticismus über den Haufen zu stürzen? es anzuerkennen, dafs vom *Menschen bis zur primären Thier- und Pflanzenzelle kein Sprung in der Realisation einer allgemeinen, der Natur als Totalität zum Grunde liegenden Idee existire?*

Wodurch ist die Spore der Vaucheria clavata *), jene einfache, mit ihren schwingenden Cilien sich stundenlang frei im Wasser bewegende Zelle von der jungen Meduse unterschieden, der nicht minder einfachen, die Fluthen der Nordsee mit ihren Flimmerkolben theilenden Blase? Wodurch von beiden die Embryonalzelle der schwimmenden Ascidie? Bestehen sie nicht

*) Dr. F. Unger, die Pflanze im Moment der Thierwerdung. Wien 1843 (in Briefen an Endlicher).

alle drei höchst wahrscheinlich aus denselben Elementen in Form und Mischung? Der Mantel der Ascidie zeigt uns ja Stoff und Gewebe der Pflanze — er mufs als solcher materiell im Ei präexistiren, denn in den ersten Entwickelungsstadien des letztern, bei der ersten Differenzirung jenes unbestimmten Chaos zum werdenden Organismus, sehen wir ihn bereits als schützendes Gebilde von seinem Inhalt (den Furchungskugeln) getrennt *). Es ist sehr wahrscheinlich, dafs der glashelle Mantel der Medusen dieselbe Elementarconstitution besitzt : der Embryo einer Alge ist demnach dem *materiellen Substrat* seiner Idee nach (Form und Mischung) dem der Meduse oder Ascidie identisch — dort das höchste Entwickelungsstadium der Pflanze — hier die einfachste Form des Thieres!

Können wir die erfolgreiche Idee eines Gener*ationswechsels*, mit der Steentrup **) kürzlich zahlreiche isolirt paradox erscheinende Beobachtungen zum harmonischen Ganzen verknüpfte, nicht in gleicher Weise auf die einfachsten Gebilde der Pflanzenwelt übertragen? Ich meine, können wir die *Alge* nicht als *Amme* ihres *höher entwickelten Embryo* ansehen? Die *Amme einer Campanularia* ***) zeigt *nichts* von den Erscheinungen, die man mit dem Begriff »Thier« als nothwendig verbindet — wir haben hier keinen Magen, keine innern Höhlen für den Assimilationsprocefs, keine selbstständige Bewegung, mit einem Worte, sie ist eine complete *Algenmutterzelle.* Der Embryo, der beim Platzen dieses sogenannten Mutterthieres den selbstständigen Lebenscyclus zu durchlaufen beginnt, gleicht dem der Vaucheria auf's Haar †), er heftet sich, wie dieser, nach ein

---

*) Milne-Edwards a. a. O.

**) J. J. Sm. Steentrupp, über den Generationswechsel (deutsch von Lorenzen). Kopenhagen 1842 S. 4.

***) Steentrup für Campanularia geniculata S. 31 Fig. 52.

†) Ebendaselbst Fig. 54 und bei Unger a. a. O.

Paar Stunden Flimmerbewegung fest und entwickelt sich so fixirt zum vollständigen Polypen, — auf den ersten Stufen dieses Processes noch rein Alge, auf den letzten thierischer Organismus *): Wir können die *Alge als Hemmungsbildung des Polypen betrachten, als Polypen mit einfachem Generationswechsel, während die Campanularia einen doppelten besitzt!* Genau dasselbe Verhältnifs haben wir wahrscheinlich bei Medusen, Salpen und Ascidien, dasselbe, factisch erwiesen, bei zahlreichen Parasiten (Ascaris **), deren Betrachtung uns hier zu weit führen würde, und sich durch Vergleichung der hier ausgesprochenen Ansichten mit den geistreichen Ideen und trefflichen Beobachtungen Steentrup's a. a. O. leicht ergiebt.

Und endlich diese Frustulien — mit ihrem pflanzlichen Mantel, mit ihrem pflanzlichen Stoffwechsel — selbst in Bezug auf das einzige Thierische, die schwache selbstständige Bewegung, hundertmal von dem Algenembryo übertroffen! Dafs sie die Fähigkeit haben müssen, Bestandtheile der Atmosphäre in Substanz ihres Organismus umzuwandeln, kann keinem Zweifel unterliegen — das Soolwasser enthält kaum Spuren organischer Verbindungen — beim Abschlufs der Luft, dem Einflufs von Licht und Wärme entzogen, bleibt's klar und farblos — im Sonnenschein — ohne vorgängige Confervenbildung, ohne Spur eines sonstigen präformirten Bildungsmaterials, entwickeln sich die wenigen zufällig hineingerathenen Keime dieser Wesen (Frustulien) zu Milliarden Individuen — sie reduciren die Kohlensäure der Atmosphäre zu Fetten und Kohlenhydraten, sie assimiliren das Ammoniak oder produciren es gar aus dem Stickstoff derselben und combiniren es mit den Elementen jener zu Proteïn und Albuminaten — sie secerniren den überschüssigen Sauerstoff

*) Steentrup a. a. O. Fig. 57 und Fig. 53.

**) Derselbe a. a. O. S. 50 u. ff. Entwickelung der Trematoden.

— und der Mensch, prüfend, aus dem Endproduct auf das »Wie« des Processes zurückschliefsend, sieht die Möglichkeit seiner eigenen Existenz zum Theil durch die jener einfachsten Wesen, als Wiederhersteller des Gleichgewichts der Atmosphäre vermittelt!

III. Schlufsresultate.

Die im Obigen erörterten Thatsachen lauteten etwa, kurz zusammengefafst :

1) Die Gliederthiere werden durch eine eigenthümliche Substanz, das Chitin, characterisirt, die ihre sämmtlichen äufseren Bedeckungen, so wie die Tracheen, Kiemen und wahrscheinlich auch die innerste Schicht des Darmrohrs bildet, einer Substanz, die, der Holzfaser ähnlich, sich im Thier und Pflanzenreich *nicht* weiter findet, jedoch geradeauf die Elemente von *Proteïn* und Stärkmehl oder von Ammoniak und Zucker enthält.

2) Die Substanz der Pflanzenzellmembran (Cellulose) ist keineswegs den Pflanzen eigenthümlich : sie scheint vielmehr in den niedern Thierklassen sehr verbreitet, faktisch erwiesen wurde sie als Bestandtheil des Mantels der Ascidien und Frustulien.

3) Glatte und quergestreifte Muskelelemente (Primitivfasern) der wirbellosen Thiere (Maikäfer, Krebs, Unio) zeigen einerlei Zusammensetzung.

4) Der phosphorsaure Kalk steht in inniger Beziehung zum Zellbildungsprocefs, und zwar besitzt wahrscheinlich nur eine lösliche Verbindung von Albumin mit demselben nach bestimmten Verhältnissen die zu jenem Processe erforderlichen physikalisch-chemischen Qualitäten.

Diese Thatsachen führten auf folgende Sätze :

I. »Es läfst sich *kein* chemischer oder physikalischer Unterschied zwischen Thieren und Pflanzen aufstellen, die *Psychologie* allein hat etwaige Grenzmarken zu ziehen. Alle bisherigen vor dem Forum einer gesunden *Naturphilosophie* längst unhaltbaren Unterschiede sind auch *empirisch* unbegründet und aus

einer Verwechslung des Causalitätsverhältnisses entsprungen : sie sind sämmtlich nur Folgen der psychischen Constitution des Individuums, der Art oder Gattung, nur die nothwendigen Mittel zum Zweck, den die Seele des Individuums oder des Weltganzen beabsichtigt.«

Beweis. Die wesentlichsten bisher aufgestellten Form- und Mischungsunterschiede waren :

a) Bewegung;

b) innere Höhle für den Assimilationsprocefs,

c) Endproducte des Stoffwechsels (Producte des Athmungsprocesses);

d) Substanz der Zellwand.

ad a. *Bewegung an und für sich* haben Oscillatorien und Algénsporen so gut und viel bedeutender, als Bacillarier und festsitzende Seethiere (Ascidien etc.). Diese Bewegung ist nothwendige Grundbedingung der *physischen* Existenz dieser Wesen: was für die Pflanzen die Atmosphäre, ist für die festsitzenden Seethiere der Ocean; lebten die Landthiere in einem Meer von Albumin und Kohlehydraten, so brauchten sie zum blofsen Wiederersatz ihres Bildungsmaterials keinen Bewegungsapparat, — fehlte der Atmosphäre Kohlensäure, so würde die Pflanze der Locomotion bedürfen.

Willkürliche Bewegung dagegen ist *Folge* der Gegenwart des *Willens;* der Wille ohne die Apparate zur Realisation seiner ideelen Thätigkeit, wäre eine höchst unnütze Mitgabe der Natur, und wenn wir den Satz : »Was ist, ist vernünftig« festhalten, unzulässig. Ueber diefs Causalitätsverhältnifs spricht sich ja Cuvier in der Einleitung zur vergleichenden Anatomie so schön aus.

ad b. Was ist denn das Princip dieser inneren Höhle für den Assimilationsprocefs? Doch offenbar gröfstmöglichste Flächenvermehrung behufs möglichst vollständiger Assimilation im

endosmotischen Apparat. Finden wir's bei der Pflanze etwa nicht realisirt? Im Gegentheil, das ganze System der Intercellulárgänge mit ihren Ausgängen in Spaltöffnungen zeigt genau dasselbe, nur haben wir hier, wenn wir uns auf derlei Vergleiche einlassen wollen, Lunge und Darmrohr vereint. Die Kohlensäure, das Bildungsmaterial der Pflanze, tritt so gut durch die Spaltöffnungen in die langen Kanäle der Intercellularräume, um nach der Diffusion von den umliegenden Zellen als Bildungsmaterial aufgenommen zu werden, wie Albumin und Kohlehydrate durch den Sphincter oris in den Darmschlauch; was dort Diffusion heifst, nennt man hier Endosmose, die unbenannten Zellen jener heifsen hier Epithelien der Darmzotten.

Die Vibrionen werden gewöhnlich Thiere genannt — sie zeigen die lebhafteste Bewegung — sind und bleiben aber bei der stärksten Vergröfserung einfache Zellen ohne Spur einer Einstülpung: dafs aber Darmrohr und Respirationsapparat, (Lunge, Kieme, Trachee) nur Einstülpungen der äufsern Oberfläche behufs der Flächenvermehrung sind, dürfte aufser andern Thatsachen der Physiologie und Entwickelungsgeschichte das Factum bei den Gliederthieren zur Evidenz beweisen, wo sie sämmtlich aus der merkwürdigen, diese characterisirenden Substanz, dem Chitin, bestehen.

ad c. Wöhler hat die *Sauerstoffabscheidung* als Endproduct des Stoffwechsels für Frustulien eclatant dargethan, umgekehrt haben Dr. Schlofsberger und Dr. Döpping*) so eben die *Kohlensäure-Exhalation* der Schwämme und Pilze bewiesen, also der gerade Gegensatz der postulirten Kohlensäureausscheidung der Thiere und Sauerstoffexcretion der Pflanzen.

ad. d. Ich habe die Identität der Substanz der Pflanzenzell-

---

*) Diese Annalen Bd. LII S. 119.

membran mit der des Ascidien- und Frustulienmantels bewiesen, mit dem der Medusen und Polypen wahrscheinlich gemacht.

II. Reil's Satz: »Die Lebenserscheinungen sind das Resultat von Form und Mischung,« ist in folgender Gestalt: »Der Gang der thierischen Maschine an und für sich, abgesehen von einer andern Sphäre von Bewegungserscheinungen einer besondern immateriellen Substanz der psychischen Thätigkeit, ist das nothwendige Resultat von Structur und Mischung ihrer Elemente« — noch heute richtig.

Beweis. Diesen ergiebt die Vergleichung der feinern Structur des Ascidienmantels mit der der Pflanzen bei derselben chemischen Zusammensetzung, nicht minder frappant die Stellung der Rankenfüfser im System verglichen mit den Mischungsverhältnissen derselben.

Uebrigens ist die Lebenskraft aus der Mode — man substituirt ihr heutzutage eine »metabolische Kraft der Zelle u. dgl., d. h. giebt dem Dinge einen andern Namen, oder bezeichnet es »als die unbekannte Ursache einer Reihe von Erscheinungen, die wir Leben nennen.« Jede Bewegungserscheinung ist aber nur das Resultat der Gegenwirkung mindestens zweier in Bewegung gesetzter Massen (der erste Grundsatz der Mechanik) — eine Bewegungserscheinung erklären, auf ihre Ursachen zurückführen, heifst: die Intensität und Richtung derselben nach dem Parallelogramm der Kräfte in ihre Componenten, also mindestens zwei Ursachen zerlegen. Das ist die Aufgabe der Physiologie, wie jeder physikalischen Wissenschaft — es ist klar, dafs man aus *einem* primum movens einem einzigen als ursächliches Moment der Bequemlichkeit halber unterlegten Gedankendinge (Kraft) nicht einmal eine, geschweige denn eine Summe von Bewegungserscheinungen zu erklären vermag. Diese Grundidee des berühmten Reil'schen Aufsatzes über die sogenannte Lebenskraft »sie sey das nothwendige Resultat von Form und Mischung«

wird die sichere Basis einer rationellen Physiologie (d. h. Physik des Organismus) bleiben. Identificirung der Seele (der Summe *psychischer* Bewegungserscheinungen) mit *Lebenskraft* (der physischen) war es, die Reil als consequenten Denker auf zahlreiche Widersprüche mit der Erfahrung führen mufste — ihm war Physiologie und Psychologie gleichbedeutend.

In's Uhrwerk des Organismus, das auf der einfachsten Form der Pflanze (Conferve, Protococcus) mit mathematischer Sicherheit, sobald nur ein Massendifferential gegeben, wie die Curve nach ihrer Formel, in infinitum fortläuft, sehen wir aber in der Thierwelt eine Substanz eingreifen, deren Mechanik wir Psychologie nennen, eine Summe von Bewegungserscheinungen mit eben so zahlreichen Angriffspunkten, Richtungen und Intensitäten, wie die gegeneinander wirkenden Massen des leiblichen Organismus; wie dieser sich aus einem Massendifferential nach gegebenen Formeln entwickelnd, nach Formeln, die jeder Art eigenthümlich, je nach der Gröfse der substituirten Werthe und der Dauer der reellen Construction in sich eine unendliche Mannichfaltigkeit zulassen.

Der einzige rationelle Unterschied, den wir zwischen Thier und Pflanze machen können, scheint mir also der: Für jede Art der *Pflanze* haben wir seit Anfang her (den zu bestimmen Aufgabe der Geologie und Paläontologie ist) *ein* Massendifferential und *eine* Formel (Zelle), eigentlich nur ein Differential, denn dieses giebt ja durch Integration nur *eine* bestimmte Curve, die substituirten Werthe mögen noch so verschieden seyn — beim Thiere dagegen deren *zwei* (Zelle plus Seelenatom) gegeben, deren *Integrale* wir dort als *Pflanzen*-, hier als *Thierleben* bezeichnen.

Untersuchungen über die unorganischen Bestandtheile einiger Vegetabilien aus der unteren Steiermark;

von Dr. *Franz Hruschauer*,
ordentlichem öffentlichem Professor zu Grätz.

Die Wissenschaft hat durch ihre Forschungen über die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen der bürgerlichen Gesellschaft einen höchst wichtigen Dienst geleistet, indem sie auf diese Weise den einflufsreichsten Theil der Oekonomie von einer schwankenden Empirie auf sichere wissenschaftliche Grundsätze zurückführte. Obwohl die bekannt gemachten Thatsachen, und auch die daraus gezogenen Schlüsse über jeden Zweifel sich erhoben haben, so glaube ich doch, dafs durch Mehrung der ersteren das so wichtige Gebäude noch immer befestigt wird.

In der unteren Steiermark, diesem von der Natur so reich begabten Lande, wächst die Rebe in ganz verschiedenen Boden, und der Weinbau macht einen Hauptzweig der landwirthschaftlichen Industrie aus. Ich lege im Nachfolgenden vorerst 3 Analysen von Rebenaschen vor, deren I. von einer östlich von der Stadt Grätz an der Ris wachsenden Rebensorte herstammt, die sich im Schotterboden von Quarzgeschieben *) (der mittleren tertiären Formation angehörend) findet; die II. von einer Rebensorte gewonnen wurde, die im verwitterten Uebergangskalke **) (De-

*) Die Gebirgsarten, durch deren Verwitterung der Schotterboden von der Ris gebildet wurde, sind : Gneifs, Glimmerschiefer, Thonschiefer, Chloritschiefer, Hornblendeschiefer, Quarz und eine sehr geringe Menge Kalk.

**) Im Kalkboden des Blabutsches findet sich Bittererde, die wahrscheinlich aus dem Dolomit in selben gelangt, und spärlich Kieselerde aus den mit dem Kalk wechselnden Thonschieferlagern.

vonische Formation) am Fufse eines westlich von der Stadt gelegenen Berges (Blabutsch) vorkommt, und die III. von einer Rebensorte, welche 10 Meilen südlicher in einem milderen Klima, in dem wegen seiner vortrefflichen Weine bekannten Pickerer-Gebirge auf Glimmerschiefer gedeiht. Die an der Ris und am Blabutsch wachsenden Weine sind nur in sogenannten guten Weinjahren angenehm, die Pickerer Weine sind durch ihre Süfse, Geist und Bouquet ausgezeichnet. Bei den nachfolgenden Analysen habe ich mich des in diesen Annalen Band L. von Fresenius und Will angegebenen Verfahrens bedient, und zur Bestimmung der Kohlensäure den von den Ebengenannten bei ihrer acidimetrischen Methode angegebenen Apparats mit vielem Vortheile benützt. Die wässrige Lösung aller drei Rebenaschen zeigte alkalische Einwirkung auf die Pflanzenfarben; mit salpetersaurem Siberoxyd wurde dieselbe weifs gefällt, dem weifsen Niederschlage war jedoch auch ein gelber beigemengt, so dafs die Aschen vorwaltend zweibasisch phosphorsaure Salze mit dreibasisch phosphorsauren Salzen enthalten.

Rebenasche I.

4,108 Grm. Asche = 1356 Volum, gaben 0,866 Kohle und Sand, 0,038 Kieselerde.

1,030 = 340 Volum gaben 0,051 schwefelsauren Baryt und 0,107 Phosphorsäure.

0,933 = 308 Volum gaben 0,002 phosphorsaures Eisenoxyd 0,342 kohlensauren Kalk und 0,076 phosphorsaure Magnesia.

0,9695 = 320 Volum gaben 0,425 Chlormetalle und 1,087 Kaliumplatinchlorid.

2,455 Asche gaben 0,031 Chlorsilber.

3,850 » » 0,605 Kohlensäure.

4,000 Holz » 0,101 Asche = 2,525 pC.

Direct gefunden in 100 Theilen:

Kali	21,68
Natron	5,10
Kalk	20,43
Magnesia . . .	2,96
Eisenoxyd	0,10
Schwefelsäure . .	1,70
Phosphorsäure . .	10,39
Kieselerde . . .	0,92
Chlor	0,32
Kohlensäure . .	15,71
Kohle und Sand .	21,08
	100,39.

Wird nach Abzug der Kohlensäure, der Kohle und des Sandes, die Schwefelsäure als schwefelsaurer Kalk, das Chlor als Chlornatrium berechnet, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen:

		Sauerstoffgehalt.
Kali	34,13	— 5,77
Natron	7,59	— 1,93
Kalk	30,28	— 8,50
Magnesia	4,66	— 1,79
Eisenoxyd	0,16	
Schwefelsaurer Kalk .	4,55	
Phosphorsäure . . .	16,35	
Kieselerde	1,45	
Chlornatrium . . .	0,83	
	100,00	— 17,99.

Rebenasche II.

4,251 Grm. Asche = 1320 Volum gaben 0,399 Kohle und Sand und 0,019 Kieselerde.

1,159 = 360 Volum gaben 0,056 schwefelsauren Baryt und 0,160 Phosphorsäure.

0,966 = 300 Volum gaben 0,004 phosphorsaures Eisenoxyd 0,460 kohensauren Kalk und 0,134 phosphorsaure Magnesia.

1,159 = 360 Volum gaben 0,435 Chlormetalle und 1,056 Kaliumplatinchlorid.

3,155 Asche gaben 0,032 Chlorsilber.

4,110 » » 0,832 Kohlensäure.

4,000 Holz » 0,090 Asche = 2,25 pC.

Direct gefunden in 100 Theilen :

Kali	17,60
Natron	5,16
Kalk	26,54
Magnesia	5,03
Eisenoxyd	0,17
Schwefelsäure	1,67
Phosphorsäure	13,80
Kieselerde	0,44
Chlor	0,25
Kohlensäure	20,24
Kohle und Sand	9,39
	100,29.

Wird nach Abzug der Kohlensäure, der Kohle und des Sandes die Schwefelsäure als schwefelsaurer Kalk, das Chlor als Chlornatrium berechnet, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen:

			Sauerstoffgehalt.
Kali	24,93	—	4,21
Natron	7,00	—	1,78
Kalk	35,94	—	10,09
Magnesia	7,12	—	2,73
Eisenoxyd	0,24		
Schwefelsaurer Kalk	4,02		
Phosphorsäure	19,55		
Kieselerde	0,62		
Chlornatrium	0,58		
	100,00	—	18,81.

Rebenasche III.

4,235 Grm. Asche = 1240 Volum gaben 0,398 Kohle und Sand und 0,0765 Kieselsäuse.

1,086 = 318 Volum gaben 0,056 schwefelsauren Baryt und 0,134 Phosphorsäure.

1,148 = 336 Volum gaben 0,0035 phosphorsaures Eisenoxyd 0,504 kohlensauren Kalk und 0,212 phosphorsaure Magnesia.

1,052 = 308 Volum gaben 0,448 Chlormetalle und 1,051 Kaliumplatinchlorid.

3,285 Asche gaben 0,024 Chlorsilber.

3,294 » » 0,582 Kohlensäure.

4,000 Holz » 0,093 Asche = 2,325 pC.

Direct gefunden in 100 Theilen:

Kali	19,32
Natron	6,43
Kalk	24,49
Magnesia . . .	6,70
Eisenoxyd . . .	0,14
Schwefelsäure . .	1,78
Phosphorsäure . .	12,34
Kieselerde . . .	1,81
Chlor	0,18
Kohlensäure . .	17,67
Kohle und Sand .	9,40
	100,26.

Wird nach Abzug der Kohlensäure, der Kohle und des Sandes die Schwefelsäure als schwefelsaurer Kalk, das Chlor als Chlornatrium berechnet, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen :

			Sauerstoffgehalt.
Kali	26,41	—	4,45
Natron	8,57	—	2,17
Kalk	31,78	—	8,93
Magnesia	9,16	—	3,50
Eisenoxyd	0,19		
Schwefelsaurer Kalk .	4,13		
Phosphorsäure . . .	16,87		
Kieselerde	2,48		
Chlornatrium . . .	0,41		
	100,00	—	19,05.

Um einen Vergleich mit andern in der Nähe der untersuchten Reben wachsenden Vegetabilien in Betreff ihrer unorganischen Bestandtheile machen zu können, habe ich die Asche des Maisstroh's von Feldern, die ganz nahe an den Weingärten liegen, aus denen das Rebenholz zur Asche I. und II. genommen wurde, untersucht. Die wässrige Lösung der Maisstrohasche verhielt sich gegen die Pflanzenpigmente wie jene der Rebenasche; mit salpetersaurem Silberoxyd wurde sie zwar gelb gefällt, aber der Niederschlag war von so lichter Farbe, dafs die Aschen offenbar nebst dreibasisch phosphorsauren Salzen, auch zweibasisch phosphorsaure Salze enthalten. Da der Mais zur Familie der Gräser gehört, somit eine kieselreichere Asche liefert, so wurde zur Bestimmung der Alkalien dieselbe mit Barythydrat geglüht.

Maisstroh I. (im Schotterboden von Quarzgeschieben gewachsen).

3,799 Grm. Asche = 1188 Volum gaben 0,428 Kohle und Sand und 0,569 Kieselerde.

1,535 = 480 Volum gaben 0,021 schwefelsauren Baryt 0,143 Phosphorsäure.

1,343 = 420 Volum gaben 0,022 phosphorsaures Eisen-

oxyd und 0,102 kohlensauren Kalk und 0,054 phosphorsaure Bittererde.

2,383 Asche gaben 1,966 Chlormetalle und 1,412 Kaliumplatinchlorid.

4,103 Asche gaben 0,345 Kohlensäure.

5,146 » » 0,628 Chlorsilber.

10,000 Grm. Stroh gaben 0,650 Asche = 6,5 pC.

Direct gefunden in 100 Theilen:

Kali	11,46
Natron	34,31
Kalk	4,24
Magnesia	1,46
Eisenoxyd	0,71
Schwefelsäure	0,47
Phosphorsäure	9,32
Kieselerde	14,98
Chlor	3,01
Kohlensäure	8,41
Kohle und Sand	11,27
	99,64.

Wird nach Abzug der Kohlensäure, der Kohle und des Sandes die Schwefelsäure als schwefelsaurer Kalk, das Chlor als Chlornatrium berechnet, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen :

			Sauerstoffgehalt
Kali	14,46	—	2,44
Natron	39,92	—	10,12
Kalk	4,93	—	1,38
Magnesia	1,84	—	0,70
Eisenoxyd	0,90		
Schwefelsaurer Kalk	1,01		
Phosphorsäure	11,76		
Kieselerde	18,89		
Chlornatrium	6,29		
	100,00	—	14,64.

Maisstroh II. (im verwitterten Uebergangskalke gewachsen).

3,944 Grm. Asche = 1000 Volum gaben 0,467 Kohle und Sand und 1,158 Kieselerde.

1,562 = 396 Volum gaben 0,031 schwefelsauren Baryt und 0,293 Phosphorsäure.

1,641 = 416 Volum gaben 0,023 phosphorsaures Eisenoxyd, 0,285 kohlensauren Kalk und 0,433 phosphorsaure Magnesia.

3,344 Asche gaben 0,894 Chlormetalle und 0,692 Kaliumplatinchlorid.

2,347 Asche gaben 0,09 Kohlensäure.

2,211 » » 0,025 Chlorsilber.

10,000 Grm. Stroh gaben 0,23 Asche = 2,3 pC.

Direct gefunden in 100 Theilen :

Kali	4,00
Natron	10,88
Kalk	9,68
Magnesia	9,58
Eisenoxyd	0,61
Schwefelsäure	0,68
Phosphorsäure	18,76
Kieselerde	29,36
Chlor	0,28
Kohlensäure	3,83
Kohle und Sand	11,84
	99,50

Wird nach Abzug der Kohlensäure, der Kohle und des Sandes die Schwefelsäure als schwefelsaurer Kalk, das Chlor als Chlornatrium berechnet, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen :

			Sauerstoffgehalt.
Kali	4,78	—	0,81
Natron	12,69	—	3,22
Kalk	11,00	—	3,09
Magnesia	11,44	—	4,39
Eisenoxyd	0,73		
Schwefelsaurer Kalk	1,37		
Phosphorsäure	22,39		
Kieselerde	35,05		
Chlornatrium	0,55		
	100,00	—	11,51.

In den Resultaten der Analysen der Rebenaschen herrscht grofse Uebereinstimmung, obwohl die Reben von verschiedenen Bodenarten genommen wurden, der Gehalt an Kali, Kalk und Phosphorsäure u. s. w. macht dieses augenfällig. Die Güte des Weines hängt jedoch vorzüglich von den klimatischen Verhältnissen ab, unter denen die Rebe vegetirt; ihre Frucht (Pericarpium) hat einen unbedeutenden Gehalt an unorganischen Bestandtheilen. Die Asche des Maisstroh's I. enthält weit reichlicher alkalische Basen, als die Asche des Strohes II., und während das Stroh I., 6 Fufs hoch, von sehr kräftig entwickelten Pflanzen stammte, die eine sehr reichliche Ernte gegeben, war das Stroh von II. mehr als um den dritten Theil kürzer, dünn, hatte nur wenig und kleine Früchte getragen. Die Untersuchungen des Maiskorns (diese Annal. Band L Seite 403) haben in demselben über 30 pC. alkalische Basen (Kali und Natron) nachgewiesen, und diese wurden im vorliegenden Falle noch im Strohe jener Maispflanze in reichlicher Menge gefunden, die eine vollkommen entsprechende Ernte geliefert. Der Aschengehalt des Maisstrohes I. beträgt über 4 pC. mehr als jener des Strohes II., und steht mit der Entwickelung der Pflanze in unverkennbarem Verhältnisse; denn reducirt man die in II. gefundenen Procente mit Rücksicht auf die beinahe dreimal geringere Aschenmenge als

in I. auf die absoluten Quantitäten, so ergiebt sich, dafs auf die 12,28 Gewichtstheile Kieselerde im Maisstroh I. (einer im Schotterboden, wo es an Kieselerde nicht fehlte, vollkommen entwickelten Pflanze aus der Familie der Gramineen) nur 8,06 Gewichtstheile Kieselerde des Maisstrohes II. (vom Kalkboden) kommen.*) Natron, Phosphorsäure, Chlor, zum Theil auch Kali

---

*) 1000 Grm. Maisstroh II. gaben 23 Grm. Asche, worin enthalten sind:

			Sauerstoffgehalt
Kali	1,10	—	0,19
Natron	2,92	—	0,74
Kalk	2,53	—	0,71
Magnesia	2,63	—	1,01
Eisenoxyd	0,17		
Schwefelsaurer Kalk	0,31		
Phosphorsäure	5,15		
Kieselerde	8,06		
Chlornatrium	0,13		
	23,00	—	2,65.

1000 Grm. Maisstroh I. gaben 65 Grm. Asche, worin enthalten sind:

			Sauerstoffgehalt
Kali	9,40	—	1,59
Natron	25,95	—	6,58
Kalk	3,21	—	0,90
Magnesia	1,20	—	0,45
Eisenoxyd	0,58		
Schwefelsaurer Kalk	0,66		
Phosphorsäure	7,64		
Kieselerde	12,28		
Chlornatrium	4,08		
	65,00	—	9,52.

Das Verhältn. d.		
Kaligehaltes	im Maisstroh beider Sorten ist also wie	1 : 8,55
Natron	„ „ „ „ „ „ „	1 : 8,89
Kalk	„ „ „ „ „ „ „	1 : 1,27
Magnesia	„ „ „ „ „ „ „	1 : 0,46
Eisenoxydg.	„ „ „ „ „ „ „	1 : 3,41
schwefelsauren Kalkgeh.	„ „ „ „ „ „ „	1 : 2,13
Phosphorsg.	„ „ „ „ „ „ „	1 : 1,48
Kieselerdeg.	„ „ „ „ „ „ „	1 : 1,52
Chlornatrium	„ „ „ „ „ „ „	1 : 31,38.

rühren in den analysirten Pflanzenaschen offenbar aus dem reichlichen vegetabilisch-animalischen Dünger her, womit hier zu Lande sowohl Felder, als auch Weingärten gedüngt werden. Alle übrigen unorganischen Bestandtheile konnten aus der Verwitterung der Felsarten, die den Boden bilden, in die Pflanzen gelangen.

Weitere Beiträge zur Kenntnifs der Pflanzenaschen *).

A. *Aschen von Hölzern, Rinden und Wurzeln.*

Analyse der Asche des Holzes und der Rinde von Ulmus campestris;

von *Fr. Wrightson* aus Birmingham.

Das zur Einäscherung verwendete Material war vom Stamm eines in der Nähe von Giefsen gewachsenen Baumes.

Directes Ergebnifs der Analyse der Asche in 100 Theilen:

	Holz				Rinde
	I.		II.		
Kalk	31,96	—	32,53	—	50,64
Bittererde	4,95	—	5,47	—	2,22
Kali	15,19	—	14,35	—	1,55
Natron	8,30	—	10,24	—	7,03
Phosphorsaures Eisenoxyd	1,15	—	1,15	—	0,83
Phosphorsäure	1,49	—	2,31	—	0,85
Schwefelsäure	0,93	—	0,80	—	0,43
Kieselerde	2,08	—	2,05	—	6,11
Kohlensäure	29,12	—	29,02	—	30,45
Kohle	3,76	—	3,30	—	1,46
	98,93	—	101,22	—	101,57.

*) Sämmtliche nachstehend mitgetheilte Aschen-Analysen sind unter der Leitung von Dr. Will ausgeführt.

Nach Abzug der Kohlensäure und der Kohle :

	Holz. Mittel d. 2 Anal.		Rinde.
Kalk	47,80	—	72,70
Bittererde	7,71	—	3,19
Kali	21,92	—	2,22
Natron	13,72	—	10,09
Phosphorsaures Eisenoxyd	1,69	—	1,19
Phosphorsäure	2,81	—	1,22
Schwefelsäure	1,28	—	0,62
Kieselerde	3,07	—	8,77
	100,00	—	100,00.

Analyse der Asche des Holzes und der Rinde von Cerasus avium;

von *Chr. Engelmann* aus Stuttgart.

Directes Ergebnifs in 100 Theilen :

	Holz.		Rinde.
Kali	20,78	—	7,46
Natron . . .	8,40	—	14,53
Kalk	28,69	—	41,95
Bittererde . .	9,19	—	5,10
Eisenoxyd . .	0,07	—	0,20
Phosphorsäure .	7,73	—	3,26
Schwefelsäure .	3,29	—	0,80
Chlor	Spur	—	—
Chlornatrium .	—	—	0,62
Kieselerde . .	2,06	—	19,98
Kohlensäure . .	13,51	—	4,88
Kohle	4,05	—	0,99
	97,77	—	99,77.
Aschenprocente .	0,28	—	10,37.

Nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile :

	Holz.		Rinde.
Kali	25,90	—	7,94
Natron . . .	10,47	—	15,48
Kalk	35,78	—	44,67
Bittererde . .	11,47	—	5,43
Eisenoxyd . .	0,07	—	0,21
Phosphorsäure .	9,63	—	3,47
Schwefelsäure .	4,11	—	0,86
Chlornatrium .	—	—	0,66
Kieselerde . .	2,57	—	21,28
	100,00	—	100,00.

Das zur Asche verwendete Material war von dem Stamm eines in der Nähe von Giefsen gewachsenen Baumes.

Analyse der Asche des Holzes von Quercus Robur;

von Carl Deninger aus Mainz.

Der Baum von dem das Holz eingeäschert wurde, wuchs in der Nähe von Neufchatel in der französischen Schweiz, wo Dr. Fr. Sacc die Asche darstellte.

Directes Ergebnifs :

	in 100 Theilen :		Nach Abzug von Kohle und Kohlensäure.
Kali	5,65	—	8,43
Natron	3,79	—	5,65
Kalk	50,58	—	75,45
Bittererde . . .	3,01	—	4,49
Eisenoxyd . .	0,38	—	0,57
Phosphorsäure .	2,32	—	3,46
Schwefelsäure .	0,78	—	1,16
Chlor	0,01	—	0,01
Kieselerde . .	0,52	—	0,78
Kohlensäure . .	33,47		
Kohle	0,20		
	100,71	—	100,00.

Analyse der Asche des Sapanholzes;

von *Heinrich Köchlin* aus Mühlhausen.

Directes Ergebnifs :

	in 100 Theilen :		Nach Abzug von Kohle und Kohlensäure.
Kali	3,21	—	5,02
Natron . . .	2,11	—	3,29
Kalk	49,47	—	77,32
Bittererde . . .	1,90	—	2,97
Eisenoxyd . .	0,87	—	1,36
Phosphorsäure .	2,23	—	3,49
Schwefelsäure .	2,01	—	2,42
Chlor	1,55	—	3,15
Kieselerde . .	0,59	—	0,39
Kohlensäure . .	37,55		
Kohle	1,36		
	102,80	—	100,00.

Aschenprocente des bei 100° getrockneten Holzes = 0,85.

Analyse der Asche von Elsäfser Krappwurzeln (Rubia tinctoria);

von Demselben.

Die zu den nachstehenden Analysen verwendeten Wurzeln waren 1844 in Mühlhausen cultivirt, und von gesunden, kräftigen Pflanzen genommen. Die, deren Aschenanalyse mit I. bezeichnet ist, wuchsen in einem kalkreichen, die mit II. bezeichneten in einem an Kalk ärmeren Boden.

Directes Ergebnifs in 100 Theilen :

	I.		II.
Kali	20,39	—	18,07
Natron . . .	11,04	—	7,91
Kalk	24,00	—	19,84
Magnesia . .	2,60	—	2,50
Eisenoxyd . .	0,82	—	2,28
Phosphorsäure .	3,65	—	3,13
Schwefelsäure .	2,56	—	1,45
Chlor	3,27	—	8,98
Kieselerde . .	1,14	—	3,63
Kohlensäure . .	25,83	—	21,35
Kohle . . .	4,13	—	11,48
	99,43	—	100,66.
Aschenprocente .	8,25	—	8,42.

Nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile :

	I.		II.
Kali	29,35	—	26,64
Natron . . .	15,89	—	11,67
Kalk	34,54	—	29,25
Magnesia . .	3,72	—	3,68
Eisenoxyd . .	1,18	—	3,36
Phosphorsäure .	5,26	—	4,62
Chlor	4,71	—	13,25
Schwefelsäure .	3,68	—	2,14
Kieselerde . .	1,64	—	5,36
	100,00	—	100,00.

Analyse der Asche von seeländischem Krapp;

von *A. May* aus Gladbach.

	Directes Ergebnifs.		Nach Abzug von Kohlensäure und Kohle.
Kali	2,73	—	3,42
Natron . . .	20,57	—	25,76
Kalk	13,01	—	16,29
Bittererde . .	2,53	—	3,17
Eisenoxyd . .	2,13	—	2,67
Chlornatrium .	10,04	—	12,58
Phosphorsäure .	13,44	—	16,84
Schwefelsäure .	2,28	—	2,86
Kieselerde . .	13,10	—	16,41
Kohlensäure . .	11,60		
Kohle	5,93		
	97,36	—	100,00.

Die eingeäscherten Wurzeln waren klein, dünn, von höchstens 1¼ Linie Durchmesser. Auffallend ist der geringe Kalkgehalt dieses Krapps im Vergleich mit dem Elsäfser (siehe oben) und dem Avignoner, welcher letztere den bedeutendsten Kalkgehalt in der Asche (40,6 pC.) liefern soll. Auch enthält der seeländische Krapp vorzugsweise Natron und weit mehr Kieselerde als andere Krappsorten. In Bezug auf den Pigmentgehalt weifs man, dafs seeländischer Krapp, im Vergleich mit anderen Krappsorten, reicher an gelbem und ärmer an rothem Pigment ist und besserem französischem oder levantischem Krapp hierin überhaupt nachsteht. Dafs die Bodenbestandtheile hierauf von Einflufs sind, unterliegt nach vorstehenden Analysen der Asche wohl keinem Zweifel.

B. *Samenaschen.*

Analyse der Gerstenasche (Hordeum distichon);

von *H. Köchlin.*

Die Gerste war in der französischen Schweiz (Neufchatel) cultivirt.

Directes Ergebnifs :

	in 100 Theilen :		Nach Abzug von Kohle.
Kali	13,30	—	13,75
Natron	6,53	—	6,75
Kalk	2,14	—	2,21
Bittererde . .	8,32	—	8,60
Eisenoxyd . .	1,03	—	1,07
Phosphorsäure .	38,51	—	39,80
Schwefelsäure .	0,15	—	0,17
Kieselerde . .	26,74	—	27,65
Kohle	5,15		
	101,90	—	100,00.

Aschenprocente 2,70.

Analyse der Asche des Samens von weifsem und schwarzem Senf;

von *H. James* aus Edinburg.

Directes Ergebnifs der Analyse :

	Asche des weifsen Senfs		Asche des schwarzen Senfs
Kali	9,80	—	12,01
Natron	9,40	—	4,63
Kalk	20,81	—	16,47
Bittererde . .	11,00	—	13,64
Eisenoxyd . .	1,43	—	1,06
Phosphorsäure .	36,60	—	35,46
Schwefelsäure .	5,29	—	6,79
Chlornatrium .	—	—	2,15
Chlor	0,20	—	—
Kieselerde . .	3,29	—	2,63
Kohle . . .	2,94	—	4,27
	100,76	—	99,11.
Aschenprocente	4,15	—	4,31.

Nach Abzug der Kohle :

	Weifser Senf		Schwarzer Senf
Kali	10,02	—	12,66
Natron . . .	9,61	—	4,89
Kalk	21,28	—	17,34
Bittererde . .	11,25	—	14,38
Eisenoxyd . .	1,46	—	1,12
Phosphorsäure .	37,41	—	37,39
Schwefelsäure .	5,41	—	7,17
Chlornatrium .	—	—	2,27
Chlor	0,20	—	—
Kieselerde . .	3,36	—	2,78
	100,00	—	100,00.

Analyse der Asche der Samen von Fagus sylvatica, Madia sativa, Datura Stramonium, Pyrus Cydonia und Citrus medica;

von *Aug. Souchay* aus Frankfurt.

Directes Ergebnifs in 100 Theilen :

	Samenasche der Buche.		der Madia sativa.		des Stechapfels.
Kali	18,13	—	9,00	—	17,87
Natron	7,55	—	10,61	—	12,57
Kalk	19,47	—	7,31	—	3,63
Magnesia	9,25	—	14,56	—	15,50
Eisenoxyd . . .	2,12	—	1,02	—	3,48
Manganoxydoxydul	2,47	—	—	—	—
Phosphorsäure . .	16,53	—	51,91	—	30,63
Schwefelsäure . .	1,75	—	—	—	—
Chlornatrium . .	0,69	—	—	—	—
Chlor	—	—	—	—	—
Kieselerde . . .	1,49	—	—	—	4,60
Kohlensäure . . .	9,11	—	—	—	—
Kohle	9,39	—	4,16	—	10,21
	97,95	—	98,57	—	98,49.

	der Quittenkerne		der Citronenkerne.
Kali	27,09	—	33,19
Natron . . .	3,01*)	—	3,48
Kalk	7,69	—	12,60
Bittererde . .	13,01	—	8,48
Eisenoxyd . .	1,19	—	0,24
Phosphorsäure .	42,02	—	34,08
Schwefelsäure .	2,67	—	3,24
Chlornatrium .	2,57	—	2,29
Kieselerde . .	0,75	—	0,35
Kohle	—	—	1,82
	100,00	—	99,77.

Nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile :

	Buche		Madia sativ.		Stechapfel.		Citronkerne.
Kali	22,82	—	9,53	—	20,22	—	33,89
Natron	9,50	—	11,24	—	14,24	—	3,56
Kalk	24,50	—	7,74	—	4,11	—	12,87
Bittererde . . .	11,64	—	15,42	—	17,56	—	8,67
Eisenoxyd . . .	2,67	—	1,08	—	3,94	—	0,24
Manganoxydoxydul	3,11	—	—	—	—	—	—
Phosphorsäure .	20,81	—	54,99	—	34,72	—	34,81
Schwefelsäure .	2,20	—	—	—	—	—	3,30
Chlornatrium . .	0,87	—	—	—	—	—	2,31
Kieselerde . . .	1,88	—	—	—	5,21	—	0,35
	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00.

*) Aus dem Verlust berechnet.

Analyse der Asche des Mutterkorns (Secale cornutum);

von *Chr. Engelmann* aus Stuttgart.

Directes Ergebnifs :

	in 100 Theilen :		Nach Abzug d. Kohle.
Kali	38,97	—	45,38
Natron . . .	14,39	—	16,79
Kalk	1,43	—	1,68
Bittererde . .	4,58	—	5,34
Eisenoxyd . .	2,00	—	2,34
Phosphorsäure .	13,24	—	15,44
Schwefelsäure .	0,02	—	0,02
Chlor	2,03	—	2,36
Kieselerde . .	9,13	—	10,65
Kohle	12,66		
	98,45	—	100,00.

Aschenprocente 0,36.

C. *Aschen von Seepflanzen.*

Analyse der Asche einiger Fucusarten;

von *J. Gödechens* aus Hamburg.

Die zur Einäscherung verwendeten Fucusarten, nämlich *F. digitatus*, *F. vesiculosus*, *F. nodosus* und *F. serratus*, waren an der Westküste Schottlands, am Ausflufs des Clyde gesammelt. Sie wurden auf mechanischem Wege und durch rasches wiederholtes Abspülen mit Wasser von fremdartigen Beimengungen, anhängenden kleinen Schalthieren sorgfältig befreit, ge-

trocknet und in einer Platinschale eingeäschert *). — Der Jodgehalt in diesen Aschen wurde theils als Jodpalladium ausgemittelt, theils aus der Differenz des Gewichts des Chlor- und Jodsilbers, vor und nach der Behandlung mit Chlorgas berechnet.

Die Aschen von F. digitatus und F. nodosus enthielten auch nachweisbare Mengen von Brom, in den beiden übrigen konnte dieses Element nicht aufgefunden werden. Der Jodgehalt gab sich bei der Asche des F. digitatus schon beim Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure in einer Probirröhre zu erkennen.

Directes Ergebnifs in 100 Theilen :

	F. digitatus.		F. vesiculosus.		F. nodosus.		F. serratus.
Kali	20,66	—	13,01	—	9,13	—	3,98
Natron . . .	7,65	—	9,54	—	14,33	—	18,67
Kalk	10,94	—	8,36	—	11,60	—	14,41
Bittererde . .	6,86	—	6,12	—	9,91	—	10,29
Eisenoxyd . .	0,57	—	0,28	—	0,26	—	0,30
Chlornatrium .	26,18	—	21,45	—	18,28	—	16,56
Jodnatrium . .	3,34	—	0,32	—	0,49	—	1,18
Schwefelsäure .	12,23	—	24,06	—	24,20	—	18,59
Phosphorsäure .	2,36	—	1,16	—	1,38	—	3,89
Kieselerde . .	1,44	—	1,15	—	1,09	—	0,38
Kohlensäure .	8,18	—	1,20	—	3,74	—	7,97
Kohle	0,53	—	13,89	—	6,65	—	3,15
	100,94	—	100,54	—	101,06	—	99,37.
Aschenprocente	20,40	—	16,39	—	16,19	—	15,63.

*) Die Aschen der Meerespflanzen schmelzen fast durchgängig sehr leicht, wodurch das völlige Verbrennen der Kohle sehr erschwert wird; ihr Reichthum an schwefelsauren Salzen veranlafst dabei die Bildung von Schwefelmetallen, die sich, so lange noch Kohle vorhanden ist, durch blofses Glühen nicht in schwefelsaure Salze verwandeln lassen, und die Anwendung von Salpetersäure zur völligen Oxydation kann hier, der kohlensauren Verbindungen wegen, nicht Statt finden. Mischt man dagegen die Kohle- und schwefelmetallhaltige Asche mit Quecksilberoxyd und glüht, so erhält man leicht eine weifse Asche, die allen Schwefel als schwefelsaures Salz enthält. H. Will.

Nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile :

	F. digitatus.		F. vesiculosus.		F. nodosus.		F. serratus.
Kali	22,40	—	15,23	—	10,07	—	4,51
Natron . . .	8,29	—	11,16	—	15,80	—	21,15
Kalk	11,86	—	9,78	—	12,80	—	16,36
Bittererde . .	7,44	—	7,16	—	10,93	—	11,66
Eisenoxyd . .	0,62	—	0,33	—	0,29	—	0,34
Chlornatrium .	28,39	—	25,10	—	20,16	—	18,76
Jodnatrium . .	3,62	—	0,37	—	0,54	—	1,33
Schwefelsäure .	13,26	—	28,16	—	26,69	—	21,06
Phosphorsäure .	2,56	—	1,36	—	1,52	—	4,40
Kieselerde . .	1,56	—	1,35	—	1,20	—	0,43
	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00.

Analyse der Asche von Fucus vesiculosus;

von *H. James.*

Der eingeäscherte Fucus stammte von der Westküste Englands, aus der Nähe von Liverpool. — Jod- und Bromverbindungen konnten in der Asche nicht nachgewiesen werden.

	Directes Ergebnifs in 100 Theilen :		Nach Abzug von Kohle und Kohlensäure.
Natron . . .	13,90	—	15,10
Kalk	15,51	—	16,77
Bittererde . .	14,03	—	15,19
Eisenoxyd . .	4,13	—	4,42
Schwefelsäure .	28,58	—	30,94
Chlornatrium .	9,13	—	9,89
Kieselerde . .	7,10	—	7,69
Kohlensäure . .	0,23	—	—
Kohle	6,47	—	—
	99,08	—	100,00.

Aschenprocente 13,22.

Ueber Pflanzenaschen;

von *O. L. Erdmann.*

(Aus einem Briefe an J. L.)

In der Absicht, einige Beiträge zu Ihren Forschungen über Pflanzenphysiologie und Agriculturchemie zu liefern, habe ich seit einem Jahre viel über Pflanzenaschen gearbeitet und arbeiten lassen. Ich habe mich bei Untersuchung der Aschen nie auf eine einzige Analyse beschränkt, da sich mir bei der Analyse der Aschen von derselben Pflanze häufig sehr merkliche Differenzen ergaben. Dabei fand sich, dafs die Bereitung der Asche auf ihre Zusammensetzung den gröfsten Einflufs hat. Anfangs bereitete ich die Aschen, wie Will und Fresenius angeben, später liefs ich mir, um die Arbeit zu erleichtern, einen Muffelofen bauen, in welchem die Verbrennung so vortrefflich geht, dafs ich in 3 — 4 Stunden 12 — 15 Grm. der schönsten Asche von Getreide erhalten kann. Die Muffel hat ein in den Schornstein führendes Rohr und defshalb einen ausgezeichneten Luftwechsel, ohne dafs jedoch etwas fortgerissen wird, so dafs man quantitative Aschenbestimmungen sehr gut darin ausführen kann. Es hat sich nun gefunden, dafs die in diesem Ofen gebrannten Aschen durchschnittlich, besonders bei den schwer einzuäschernden Samen, niedrigere Sättigungsgrade der Phosphorsäure geben, als die im Tiegel bereiteten. Die Ursache fand sich leicht. Saures phosphorsaures Kali, mit Zuckerkohle geglüht, verliert bald seine saure Reaction, es ist in zweibasisches übergegangen, noch länger mit Kohle geglüht, giebt es mit Silber den gelben Niederschlag des dreibasischen Salzes. Roggenasche, die in der Regel weifsfällendes phosphorsaures Alkali enthält, giebt gelbe Fällung mit Silberoxyd, wenn sie durch sehr langes Glühen des Getreides im hintersten Theil der Muffel in bedeckter Kapsel

bereitet wird. Es wird also offenbar Phosphorsäure reducirt, so wie diefs auch mit der Schwefelsäure der Fall ist, von der man in der Asche so wenig findet, während das Getreide viel Schwefel enthält. Ich bin fest überzeugt, dafs diese Reduction ihren Einflufs auch bei den in der Muffel unter den günstigsten Bedingungen der Verbrennung bereiteten Aschen geltend macht, und dafs wir durch die Verbrennung nicht zu einer richtigen Kenntnifs der Menge der Phosphorsäure in den Getreidearten kommen können. Die merkwürdigste Erfahrung in dieser Beziehung, welche ich gemacht habe, ist die, dafs man einbasisches phosphorsaures Kali aus Weizenasche erhalten kann. Die Art, wie ich es erhielt, setzt die Methode der Analyse voraus, welche ich kurz anführen will, da sie wesentlich von der von Will und Fresenius angewandten abweicht. Sie scheint mir grofse Genauigkeit zu gewähren. Die Asche wird in Salzsäure gelöst, eingetrocknet u. s. w. Die wieder aufgelöste Masse, nach dem Abfiltriren des Sandes und der Kieselerde, mit Ammoniak ausgefällt, das Abfiltrirte im Platintiegel eingetrocknet und stark geglüht. Die Gewichte der phosphorsauren Alkalien und Erden müssen wieder zusammenstimmen. Die Alkalien werden aufgelöst, wobei etwas phosphorsaure Talkerde zurückbleibt, die man zu den Erden fügt oder für sich bestimmt. Die Lösung wird mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak digerirt, um den Bleiüberschufs zu entfernen, dann mit Salzsäure eingetrocknet u. s. w. Die Erdsalze werden mit kohlensaurem Natron und *Kieselerde* geschmolzen, mit Wasser ausgezogen, der Rückstand mit Salzsäure aufgeschlossen und die Erden einzeln bestimmt.

Bei einer Weizenasche blieb nach dem Auflösen der phosphorsauren Alkalien eine weifse unlösliche Masse zurück, die nur sehr wenig Talkerde enthielt. In Essigsäure löste sie sich. Nach Abscheidung der phosphorsauren Talkerde, Eindampfen, Glühen blieb die Masse abermals unlöslich; sie ergab sich als

eine unlösliche, oder wenigstens sehr schwer lösliche Modification von einbasisch phosphorsaurem Kali.

Um Ihnen einige Beispiele unserer Aschen zu geben, führe ich zwei Analysen von Weizen- und Gerstenasche von Schmidt an, wobei ich bemerke, dafs sie Mittel aus je zwei gut stimmenden Analysen sind und dafs, um recht sicher hinsichtlich der Methode zu gehen, jeder dabei erhaltene Niederschlag wieder genau geprüft und wo es irgend nöthig war, quantitativ analysirt wurde. Von der Gerstenasche lege ich eine Probe bei, die zu einer Analyse hinreichen wird :

	Weizenasche.	Sauerstoff.		Zusammenstellung.	
Kieselsäure u. Sand	3,37				
Eisenoxyd	1,33	0,40		Kiesels. u. S.	3,37
Kalkerde	1,92	0,49	3,31=1	Eisenoxyd	1,33
Magnesia	6,27	2,42		Kalkerde	1,92
Phosphorsäure	24,05	13,47	13,47=4,07	Talkerde	6,27
Kali	25,90	4,43	4,54=1	Kali	25,90
Natron	0,44	0,11		Natron	0,44
Phosphorsäure	36,34	20,36	20,36=4,5	Phosphors.	60,39
	99,52.				

Sauerstoff in 100 kieselfreier Asche 8,13.

	Gerstenasche.	Sauerstoff.		Zusammenstellung.	
Kieselsäure u. Sand	29,10				
Eisenoxyd	2,10	0,644		Kieselsäure	29,10
Thonerde *)	0,83			Thonerde	0,83
Kalk	1,67	0,467	3,784=1	Eisenoxyd	2,10
Magnesia	6,91	2,673		Kalk	1,67
Phosphorsäure **)	16,71	9,364	9,364=2½	Magnesia	6,91
Kali	20,91	3,54	1	Kali	20,91
Phosphorsäure	21,77	12,18	3,4	Phosphorsäur.	38,48.

Sauerstoff der Basen in 100 kieselfreier Asche 10,7.

Ein anderer Umstand, der mir sehr auffallend war, ist der, dafs wir hier in keiner Asche irgend merkliche Quantitäten von Natron finden, die oben angeführten 0,44 pC. sind aus der Vergleichung der Menge des Chlorkaliums und des Platinkalium-

*) Als Beimengung nicht zu berücksichtigen.

**) Aus dem Verluste bestimmt.

chlorids abgeleitet, sonst konnte Natron nicht nachgewiesen werden. Bei der Gerste hat man sich mit der Prüfung der phosphorsauren Alkalien durch Reagentien begnügt, es fand sich kein Natron. In Roggenasche fand ich selbst die Menge des Kaliumplatinchlorids ganz der des Kaliumchlorids entsprechend. Nothwendig mufs das Getreide Natron enthalten, denn woher sollten wir das Natron im Blute bei Brodnahrung haben. Es könnte blofs aus dem Kochsalze der Speisen kommen, aber da alle unsere Bodenauszüge Kochsalz enthalten, so glaube ich, dafs Kochsalz bei der Einäscherung verflüchtigt wird. Ich finde fast *nie* Chlor und Schwefelsäure in den Aschen, letztere nur bei Leguminosenfrüchten in bedeutender Menge, in Roggen gar nicht. Bemerken mufs ich noch, dafs unser Boden durch Verwitterung von Porphyren entstanden ist, in denen allerdings *nur Kalifeld*spath vorkommt, der jedoch, wie behauptet wird, immer etwas Natron enthalten soll.

Analyse von Dolerit und Halbopal;

von *Francis Whrightson* aus Birmingham.

I. *Dolerit.*

Die qualitative Analyse ergab folgende Bestandtheile: Natron, Kali, Magnesia, Kalk, Eisenoxydul, Thonerde, Schwefelsäure, Kieselerde und aufserdem noch Hydratwasser.

0,6963 Grm. des feingepulverten, bei 100° getrockneten Minerals verloren in der Rothglühhitze 0,0135 Grm. Wasser. Der Wassergehalt beträgt mithin 1,93 pC.

Das fein gepulverte, bei 100° getrocknete Mineral wurde mehrere Tage lang mit starker Salzsäure digerirt, bis es gallertartig wurde und gänzlich aufgeschlossen schien. 2,6120 Grm.

liefsen einen Rückstand von 1,8940 Grm., der indefs keine reine Kieselerde war, denn nachdem er mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen war, fand sich in demselben aufser Kieselerde noch bedeutende Mengen von Eisenoxyd oder Thonerde, so wie auch etwas Kalk. Die daraus erhaltene reine Kieselerde wog 1,371 Grm., betrug also 52,5 pC.

Die saure Lösung wurde zur Bestimmung aller Bestandtheile, mit Ausnahme von Eisenoxydul, Thonerde und Kieselerde benutzt; zur Bestimmung der übrigen aber eine neue Portion des Minerals mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen.

1,522 Grm. des Minerals mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen lieferten 0,809 Grm. Kieselerde (53,12 pC.).

0,299 Eisenoxyd, was 17,65 pC. Eisenoxydul entspricht; ferner 0,094 Thonerde, also 6,14 pC.

2,612 Grm. des Minerals mit Salzsäure behandelt lieferten 0,0635 schwefelsauren Baryt, was 0,86 pC. Schwefelsäure entspricht; man erhielt 0,458 kohlensauren Kalk, durch Glühen des oxalsauren Kalkes, also 9,89 pC. Kalk. Die Magnesia wurde durch Baryt gefällt, und von einem Ueberschufs des letztern durch Schwefelsäure befreit; 0,384 der so erhaltenen schwefelsauren Magnesia entsprechen 6,66 pC. Magnesia.

Das Gewicht der Chlormetalle betrug, nachdem der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure entfernt war, nach dem Glühen 0,143. Die wässrige Lösung derselben, mit Platinchlorid und Weingeist behandelt, lieferte 0,248 Chlorplatinkalium; 1,83 pC. Kali entsprechend; es blieben also 0,067 Grm. Chlornatrium, die 1,33 pC. Natron entsprechen.

Man kann in diesem Mineral alle Schwefelsäure mit Kalk zu Gyps verbunden annehmen, weil Wasser, womit das feingeriebene Mineral behandelt wurde, deutliche Reactionen auf Kalk und Schwefelsäure giebt.

Das Mineral enthält also:

Kieselerde . .	53,12
Eisenoxydul . .	17,65
Thonerde . . .	6,14
Schwefelsäure .	0,86
Kalk	9,89
Magnesia . . .	6,66
Kali	1,83
Natron	1,33
Wasser . . .	1,93
Verlust . . .	0,59
	100,00.

II. *Halbopal vom Schiffenberg in der Gegend von Giefsen.*

Das fein gepulverte Mineral wurde durch mehrtägiges Digeriren mit starker Salzsäure nur unvollkommen aufgeschlossen, denn der Rückstand, wohl ausgewaschen, gab nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali noch Reactionen auf Eisenoxyd und Thonerde. Die saure Lösung enthielt folgende Bestandtheile: Schwefelsäure, Natron, Kali, Magnesia und Eisenoxydul. Um zu sehen, ob das Eisen in dem Mineral als Oxydul oder als Oxyd, vielleicht auch als beides enthalten sey, wurde ein anderer Theil des Minerals in einer verschlossenen Flasche, um die Luft abzuhalten, mit Salzsäure digerirt, und die Lösung mit Ferrocyankalium und Ferridcyankalium untersucht; man fand so wenig Eisenoxyd, dafs man annehmen kann, alles Eisen sey als Oxydul vorhanden.

Das bei 100° getrocknete Mineral verlor beim Erhitzen in einer Glasröhre noch Wasser.

Zur quantitativen Bestimmung der Alkalien wurde das fein gepulverte Mineral mit seinem vierfachen Gewichte Flufsspath gemengt, und nach der von H. Rose angegebenen Methode behandelt. Zur quantitativen Bestimmung der übrigen Bestandtheile wurde das Mineral mit kohlensaurem Natron geschmolzen,

wodurch die Kieselerde ganz rein und weifs und vollkommen löslich in Kalilauge abgeschieden wurde.

0,937 Grm. des fein gepulverten, bei 100° getrockneten Minerals verloren, im bedeckten Tigel zum Rothglühen erhitzt, 0,026 Grm. oder 2,73 pC. Wasser.

Der Rest, mit kohlensaurem Natron geschmolzen, ergab 0,845 Grm. Kieselerde (90,20 pC.). 0,043 Grm. Eisenoxyd, die 4,11 pC. Eisenoxydul entsprechen, 0,018 Grm. Thonerde (1,86° pC.). 0,022 Grm. zweibasisch phosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,008 Grm. Magnesia (0,86 pC.) und 0,009 schwefelsauren Baryt, der 0,003 Schwefelsäure enthält, also 0,31 pC.

1,506 Grm. des Minerals, durch Behandeln mit Flufsspath und Schwefelsäure zersetzt und so lange ausgewaschen, bis nur noch Gyps durch das Filter ging, wurden auf gewöhnliche Weise von Eisen, Thonerde und Magnesia getrennt, zur Trockne eingedampft und geglüht. Der Rückstand 0,067 Grm. bestand aus schwefelsauren Alkalien. Die Lösung desselben gab mit Weingeist und Platinchlorid 0,064 Grm. Chlorplatinkalium, entsprechend 0,012 Grm. Kali (0,80 pC.), welches 0,033 Grm. schwefelsaurem Kali entspricht; es bleibt also 0,034 Grm. schwefelsaures Natron, 0,015 Grm. Natron (0,90 pC.) entsprechend.

Das Mineral enthält also:

Kieselerde . .	90,20
Wasser . . .	2,73
Eisenoxydul . .	4,11
Thonerde . .	1,86
Magnesia . .	0,86
Kali	0,80
Natron . . .	0,90
Schwefelsäure .	0,31
	101,76.

Analyse der Aschen von Conium maculatum und Digitalis purpurea;
von *Demselben.*

Niemand wird wohl heutigen Tages leugnen, dafs die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen bei dem Wachsthum und der Entwicklung derselben eine bedeutende Rolle spielen; und obgleich wir, wegen der verhältnifsmäfsig kleinen Anzahl von Aschenanalysen, die wir bis heute besitzen, noch nicht vollständig im Reinen sind über die genaue Art der Wirkung eines jeden dieser Bestandtheile, so haben wir doch wenigstens erfahren, dafs gewissen Classen dieser Pflanzen gewisse *unorganische* Bestandtheile, und zwar in bestimmter Menge, unumgänglich nöthig sind; — eine Thatsache, deren Wichtigkeit von Tag zu Tage einleuchtender wird.

Wenn die Aufmerksamkeit sich auf diejenigen Pflanzen richtete, die uns medicinisch wirksame Stoffe liefern, würde *die* Mühe sich reichlich belohnen, auf keinen Fall wäre sie vergebich gewesen, denn selbst die Analyse der Asche des allergewöhnlichsten Unkrautes würde mehr oder weniger dazu beitragen, unsere Kenntnisse in Betreff der Function dieser unorganischen Bestandtheile zu erweitern.

Ich wählte die oben erwähnten Pflanzen besonders defshalb zu einer Analyse, da ich häufig genug Gelegenheit gehabt hatte, die grofse Menge von Chlorverbindungen im frisch ausgeprefsten Safte dieser Pflanzen zu beobachten. Wenn das Albumin entfernt war, lieferte der mit Salpetersäure schwach angesäuerte Saft mit Silberlösung einen reichlichen käsigen Niederschlag von Chlorsilber, der sich in Ammoniak wieder löst. Die Säfte aller narcotischen Pflanzen zeigen diese Reaction, besonders aber der Saft von Conium maculatum, von Hyoscyamus niger und von

Atropa Belladonna. Ob vielleicht das Chlor, als elektronegativer Bestandtheil, mit der Bildung der Alkaloide in diesen Pflanzen zusammenhängt, ob es eine Rolle spielt, ähnlich der der unorganischen Basen bei der Bildung von Pflanzensäuren, über die wir jetzt fast ganz im Klaren sind, läfst sich bis jetzt nur vermuthen; aber wenn das Chlor als unveränderlicher Bestandtheil aller dieser Pflanzen gefunden wird, wo sie auch nur wachsen, so gewinnt diese Vermuthung viel an Wahrscheinlichkeit.

Einige Pflanzen aus der Gegend von Giefsen wurden qualitativ untersucht, und schienen dieselben Resultate zu liefern wie die, deren quantitative Analyse ich hier mittheile, und die ich durch die Güte des Hrn. Bell, Herausgeber des pharmaceutischen Journals, aus England bekam. Was die Analyse betrifft, so befolgte ich die neulich von den Herren Dr. Will und Dr. Fresenius bekannt gemachte Methode.

I. *Conium maculatum.*

1,624 Grm. der bei 100° getrockneten Blätter hinterliefsen 0,208 Asche, also 12,80 pC. Während der Verbrennung entwickelte sich viel Ammoniak. Die qualitative Analyse zeigte die Anwesenheit von phosphorsauren Erden.

Die Analyse ergab in 100 Theilen :

Kohlensäure . .	13,68
Kohle und Sand	4,87
Kieselerde . .	2,11
Chlor	8,10
Eisenoxyd . .	1,25
Kalk	20,02
Magnesia . . .	6,78
Phosphorsäure .	9,11
Kali	17,52
Natron . . .	14,95
Schwefelsäure .	2,78
	101,17.

Der Ueberschufs rührt daher, dafs das Natron als Oxyd aufgeführt ist, während doch ein beträchtlicher Theil desselben als Chlorid in der Asche enthalten ist; zieht man die 8,10 pC. Chlor entsprechende Menge Sauerstoff, also 1,82 pC. von 101,17 pC. ab, so erhält man 99,35 pC. als das wahre Ergebnifs der Analyse.

Berechnet man nach Abzug der Kohlensäure, der Kohle und des Sandes sämmtliche Bestandtheile auf 100, so ergiebt sich:

Kieselerde	2,62
Chlornatrium	16,61
Phosphorsaures Eisenoxyd	3,49
Phosphorsaurer Kalk	16,77
Schwefelsaurer Kalk	5,88
Kalk	14,96
Magnesia	8,39
Kali	21,69
Natron	9,64
	100,00.

II. *Digitalis purpurea.*

1,313 Grm. der bei 100° getrockneten Blätter hinterliefsen beim Verbrennen 0,143 Grm., also 10,89 pC. Asche. Es entwickelte sich viel weniger Ammoniak. Durch die qualitative Analyse wurde dargethan, dafs die Asche nur sehr wenig phosphorsaure Erden enthält.

Die Analyse ergab:

Kohlensäure	13,15
Chlor	4,09
Kohle und Sand	10,94
Eisenoxyd	1,46
Kieselerde	9,58
Schwefelsäure	2,84
Phosphorsäure	2,39
Kalk	11,82
Magnesia	4,90
Kali	32,64
Natron	6,39
	100,20.

4,09 pC. Chlor entsprechen 0,92 pC. Sauerstoff, nach deren Abzug 99,28 pC. als wahres Ergebnifs der Analyse bleiben.

Nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand berechnet sich folgende Zusammensetzung.

Kieselerde	12,78
Phosphorsaures Eisenoxyd	4,63
Phosphorsaurer Kalk . .	0,44
Schwefelsaurer Kalk . .	6,69
Kalk	12,67
Magnesia	6,53
Chlornatrium	9,03
Kali	43,53
Natron	3,70
	100,00.

Bemerkenswerth ist die grofse Menge Stickstoff, die in diesen Pflanzen enthalten ist.

0,1058 Grm. der bei 100° getrockneten Blätter von Conium maculatum enthalten 0,0135 Grm. Asche, es bleiben daher 0,0923 Grm. organische Bestandtheile; diese geben, nach der Methode von Will und Varrentrapp, 0,0445 Platin = 6,86 pC. Stickstoff.

Die Asche von Atropa Belladonna enthält 8,64 pC. Chlor, fast eben so viel wie die Asche von Conium maculatum. Der Stickstoff, der in dieser Pflanze enthalten ist, beträgt 6,28 pC.

Ueber eine neue organische Base aus Bittermandelöl; *)

von Dr. *G. Fownes.*

Läfst man Bittermandelöl einige Tage mit einer gesättigten Ammoniaklösung bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, so

*) Diese organische Base ist schon, ohne dafs Hr. Dr. Fownes jedoch

verwandelt es sich langsam aber vollständig in eine weifse krystallinische, in Wasser unlösliche, in heifsem Alkohol leichtlösliche Substanz. Das Oel wird hierbei vollkommen fest, ohne dafs ein weiteres Product entsteht. Diese Substanz wurde von **Laurent** *) untersucht. Er gab ihr den Namen »Hydrobenzamid,« und stellte für sie die Formel $C_{42} H_{18} N_2$ auf. Sie entsteh durch Zusammentreten der Elemente von 2 Aeq. Ammoniak, mit jenen von 3 Aeq. Benzoylwasserstoff und Austreten von 6 Aeq. Wasser.

3 Aeq. Bittermandelöl	$= C_{42} H_{18} O_6$	=	Hydrobenzamid $C_{42} H_{18} N_2$
2 Aeq. Ammoniak	$H_6 N_2$		6 Aeq. Wasser $H_6 O_6$
	$C_{42} H_{24} N_2 O_6$		$C_{42} H_{24} N_2 O_6$.

Durch Säuren wird das Hydrobenzamid augenblicklich unter Bildung eines Ammoniaksalzes und Ausscheidung von Bittermandelöl zersetzt. Anders verhält es sich gegen Alkalien. Kalilösung verursacht selbst bei der Siedsitze augenblicklich keine Veränderung. Erhält man jedoch die Lösung einige Stunden im Sieden, so tritt eine Zersetzung ein, ähnlich derjenigen, welche das Furfurolamid **) unter ähnlichen Umständen erleidet. Es erscheinen in der Lösung einige bräunliche krystallinische Flocken, und nach dem Erkalten findet man einen Kuchen einer harzartigen Substanz, welche härter und weniger schmelzbar ist, als geschmolzenes und wieder erstarrtes Hydrobenzamid. Diese Zersetzung ist von keiner merklichen Gewichtsveränderung begleitet, obgleich sich während der ganzen Operation ein schwacher Geruch nach Bittermandelöl entwickelte. Die neue Substanz ist eine organische Salzbase von derselben Zusammensetzung wie Hydrobenzamid, und mag Benzolin benannt werden.

Kenntnifs davon hatte, von **Laurent** (diese Annal. Bd. LII. S. 359) dargestellt und von ihm *Amarin* genannt worden.

Die Red.

*) Annal. de Chim. et Phys. LXII pag. 23.

**) Diese Annal. Bd. LIV. S. 52.

Die Salze dieser Substanz sind zum gröfsten Theil, das essigsaure ausgenommen, wegen ihrer geringen Löslichkeit merkwürdig. Ihre Verbindungen mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind krystallisirbar. Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus einer sauren Auflösung in sehr schönen farblosen, der Oxalsäure ähnlichen Prismen.

Fällt man eine kalte Auflösung des schwefelsauren oder salzsauren Salzes mit Ammoniak, so fällt das Benzolin als eine weifse geronnene Masse, deren Volum durch Waschen mit Wasser sich beträchtlich vermindert, nieder. Vollkommen trocken ist das Pulver idioelektrisch. Mit einem Spatel gerieben stofsen sich die Partikelchen gegenseitig mit Heftigkeit ab, wodurch das Pulver auf der ganzen Oberfläche des Papiers, worauf es liegt, zerstreut wird. Es löst sich nicht merklich in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Eine heifse alkoholische Solution setzt die Base beim Erkalten nach einiger Zeit in glänzenden, farblos durchsichtigen Krystallen, anscheinend vierseitigen Prismen mit verschiedenen Endflächen, ab. Die alkoholische Auflösung reagirt stark alkalisch. Bei einer Temperatur von 100° C. (212° F.) schmilzt das Benzolin, und wird beim Erkalten glasartig, durchsichtig, ohne Krystallform anzunehmen. In einer Retorte erhitzt siedet es und verflüchtiget sich vollständig unter Hinterlassung eines geringen kohligen Rückstandes. Während der Destillation entwickelt sich Ammoniak, in der Vorlage sammelt sich eine höchst flüchtige, ölartige, nach Benzin riechende Flüssigkeit, und in dem Retortenhalse eine feste krystallinische Substanz. Letztere Substanz, welche dabei am reichlichsten zu entstehen scheint, konnte nur unvollständig untersucht werden. Unter dem Namen »Pyrobenzolin« folgt weiter unten ihre Beschreibung.

Merkwürdig ist die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Benzolin. Erhitzt man es in einer Retorte mit einer Mischung von Schwefelsäure, saurem chromsaurem Kali und Wasser, so

entsteht eine heftige Einwirkung, die Mischung wird dunkelgrün, und liefert bei der Destillation eine grofse Menge mit den Wasserdämpfen übergehende Benzoësäure. Salpetersäure bewirkt dieselbe Veränderung, die Einwirkung ist aber nicht so bestimmt und so heftig. Hydrobenzamid liefert unter ähnlichen Umständen dasselbe Product, welches jedoch zu Anfang der Destillation von etwas Bittermandelöl begleitet ist. Schmelzendes Kalihydrat scheint auf das Benzolin bei nicht zu starker Hitze keine Wirkung auszuüben.

Die Zusammensetzung dieser Substanz, wie ihre Isomerie mit Hydrobenzamid, zeigen folgende Analysen:

	I.		II.		III.
Substanz	4,018	—	4,03	—	4,57
Erhaltene Kohlensäure	12,37	—	12,46	—	14,14
Erhaltenes Wasser	2,21	—	2,18	—	2,52

In 100 Theilen:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	83,96	—	84,32	—	84,38
Wasserstoff	6,11	—	6,01	—	6,12

Stickstoffbestimmung nach der Methode von Will und Varrentrapp:

	I.		II.
Substanz	3,88	—	5,036
Platinsalmiak	5,57	—	7,28
Stickstoffprocente	9,07	—	9,12.

Nach der Berechnung enthält Hydrobenzamid in 100 Theilen:

Kohlenstoff	84,56
Wasserstoff	6,04
Stickstoff	9,40
	100,00.

Salzsaures Salz. — Das salzsaure Benzolin ist ein, selbst in siedendem Wasser schwerlösliches Salz; aus seiner heifsen Auflösung krystallisirt es in kleinen, aufserordentlich glänzenden farblosen Nadeln, welche in dem trocknen luftleeren Raume zerfallen. Mit den andern Salzen hat es den intensiv bittern Ge-

schmack gemein. Das von seinem Krystallwasser befreite Salz gab bei der Analyse folgende Resultate :

	I.		II.
Substanz	4,25	—	4,458
Erhaltene Kohlensäure	11,71	—	12,30
Erhaltenes Wasser	2,21	—	2,32.

In 100 Theilen :

	I.		II.
Kohlenstoff	75,14	—	75,25
Wasserstoff	5,77	—	5,78.

Stickstoff- und Chlorbestimmung:

Substanz	4,16
Erhaltener Platinsalmiak	5,17
Stickstoffprocente	7,83

Substanz .	5,838	—	4,218	Grm.
Erhaltenes Chlorsilber	2,32	—	1,76	»
Chlorprocente	9,64	—	10,12	»

Die Formel C_{42} H_{18} N_2, H Cl giebt nun in 100 Theilen :

Kohlenstoff	75,33
Wasserstoff	5,68
Stickstoff	8,41
Chlor	10,58
	100,00.

Beim Zerfallen verlor das krystallisirte Salz 2,4 pC. oder sehr nahe 1 Atom Wasser.

Mit Ptafinchlorid bildet das salzsaure Benzolin ein unlösiches, gelbliches, noch nicht weiter untersuchtes Doppelsalz.

Salpetersaures Salz. — Das salpetersaure Salz ist ebenso schwerlöslich, wie das vorhergehende; die Krystalle sind klein, haben aber wenig Glanz; sie bleiben unverändert im trocknen luftleeren Raume. Die Analyse desselben gab folgende Resultate :

	I.		II.	
Substanz	4,112	—	4,27	Grm.
Erhaltene Kohlensäure	10,51	—	10,91	»
Erhaltenes Wasser	1,97	—	20,3	»

In 100 Theilen :

	I.		II.
Kohlenstoff	69,71	—	69,68
Wasserstoff	5,32	—	5,28

Die Formel C_{42} H_{18} N_2, NO_5 + HO giebt nun in 100 Theilen :

Kohlenstoff	69,77
Wasserstoff	5,26.

Das *essigsaure* Salz ist sehr leicht löslich, beim Trocknen giebt es eine gummiartige anklebende Masse, und krystallisirt, wenn überhaupt, wahrscheinlich nur mit gröfster Schwierigkeit.

Pyrobenzolin. — Wie oben erwähnt ist es das feste Product der trocknen Destillation des Benzolins. Man prefst es zwischen Filtrirpapier, um es wo möglich von der ölartigen Substanz zu befreien, löst es dann in siedendem Alkohol, worin es leichtlöslich ist. Beim Erkalten setzt es die Lösung in Krystallen ab. In kaltem Alkohol ist es schwer, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, wie es scheint, unlöslich. Es ist geschmacklos, und die alkoholische Lösung reagirt nur wenig oder gar nicht alkalisch. In der Hitze schmilzt diese Substanz und destillirt bei weiterer Einwirkung von Wärme; es sublimirt schon bei einem unterhalb seines Siedpunktes gelegenen Wärmegrade; die Dämpfe verdichten sich zu federartigen, der sublimirten Benzoësäure ähnlichen Krystallen. Geschmolzenes Pyrobenzolin erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse, gänzlich verschieden von der glas- oder harzähnlichen, welche Benzolin unter denselben Umständen giebt. Ich hielt diese Substanz anfangs für einen Kohlenwasserstoff, sie enthält aber Stickstoff. Eine Analyse derselben gab folgende Resultate :

	I.		II.
Substanz	4,295	—	3,46
Erhaltene Kohlensäure	13,42	—	10,74
Erhaltenes Wasser	2,08	—	1,71.

Daher in 100 Theilen :

	I.		II.
Kohlenstoff	85,21	—	84,66
Wasserstoff	5,38	—	5,49

Stickstoffbestimmung :

Substanz	4,15	Grm.
Erhaltener Platinsalmiak	6,00	»
Stickstoffprocente	9,11	»

Diese Resultate entsprechen der Formel : C_{21} H_8 N, welche in 100 Theilen giebt :

Kohlenstoff	85,1
Wasserstoff	5,4
Stickstoff	9,5
	100,00.

Dieser anscheinend neutrale Körper erfordert aber, eben so wie die ihn begleitende ölartige Flüssigkeit, eine genauere Untersuchung.

Die Hoffnung, welche ich in einer früheren Abhandlung, wegen der Darstellung neuer organischer Basen aus den sich mit Ammoniak verbindenden ätherischen Oelen, durch Einflufs verschiedener Agentien, wie Aetzkali, welche die Verbindung in eine stabilere umzuwandeln vermögen, auszusprechen wagte, hat sich so theilweise erfüllt.

Analyse fossiler Mahlzähne des Rhinoceros minutus; von *K. H. Meyer* aus Bremervörde.

Das Material zur nachstehenden Analyse war von Hrn. Prof. v. Klipstein aus seiner reichhaltigen Sammlung fossiler Knochen gütigst mitgetheilt und von ihm selbst als die Mahlzähne der obigen untergegangenen Thierspecies bestimmt. Die Aus-

mittelung des Fluorgehalts geschah nach der von Prof. Wöhler *) angegebenen Methode.

Die Bestimmung jedes einzelnen Bestandtheils führte zu folgenden Resultaten, auf 100 Theile berechnet :

Kalk	47,90
Bittererde	0,52
Eisenoxyd	1,36
Kali	0,45
Natron	0,93
Phosphorsäure . .	39,22
Schwefelsäure . .	1,43
Fluor	2,10
Chlor, Spuren . .	—
Kohlensäure . . .	2,03
Organische Materie .	4,90
	100,84.

Cyansaures Aethyl- und Methyloxyd;
von *Fr. Wöhler* und *Just. Liebig.*

Beim Sättigen von Alkohol oder Aether mit den Dämpfen des Cyansäurehydrates entsteht neben dem sogenannten Cyanursäureäther, der sich krystallinisch absetzt, noch eine zweite Verbindung der Cyansäure mit Aethyloxyd, die in der rückständigen Flüssigkeit gelöst bleibt; ihrer Formel nach enthält sie die Elemente von 1 At. Cyansäurehydrat und 1 At. Alkohol, oder von cyansaurem Aethyloxyd plus 2 At. Wasser : CyO, AeO, 2 aq.

*) Poggend. Bd. VIIII. S. 87.

Dieser neue Körper krystalirt in grofsen durchsichtigen Blättern und Tafeln, die in Wasser in grofser Menge, sowie in Alkohol und Aether löslich sind, er ist leicht schmelzbar und sehr flüchtig; wir werden in einem der nächsten Hefte dieser Annalen die Darstellung und die Eigenschaften dieser Verbindung ausführlicher beschreiben. Das Methyloxyd bildet mit der Cyansäure eine ähnliche Verbindung : CyO, MeO + 2 aq.

Ueber ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs;
von *Denselben.*

Wenn man ganz reinen trocknen Harnstoff der langsamen Destillation unterwirft, so wird der gröfste Theil desselben nicht in Cyanursäure, sondern in einen neuen Körper übergeführt, den man als cyansaures Ammoniak betrachten kann, von welchem sich die Elemente von 2 At. Kohlensäure getrennt haben; seinem Verhalten nach gehört er in die Reihe der Mellonverbindungen. Beim Auskochen des Destillationsrückstandes, mit einer grofsen Menge Wasser, bleibt dieses Zersetzungsproduct ungelöst zurück; es ist in trocknem Zustande ein blendend weifses Pulver, der Kreide ähnlich, und in siedendem Wasser ganz unlöslich, leicht löslich in Alkalien und Säuren, und wird daraus durch Neutralisation wieder gefällt. Bei längerem Einwirken dieser beiden letzteren Lösungsmittel wird es in Ammoniak und Cyansäure zerlegt. Trocken erhitzt, hinterläfst es einen citronengelben Rückstand, der beim starken Glühen in Cyangas und Stickgas zerfällt. Die Formel dieser Verbindung ist in Aequivalenten ausgedrückt : $C_6\ N_4\ H_4\ O_4$.

Notiz über einen aus rohem Bittermandelöl durch Einwirkung von Kali entstehenden Körper; von *W. Gregory*.

(Aus einem Briefe an J. L.)

Vor etwa 10 — 12 Jahren wollte ich Benzoin darstellen, nach dem von Ihnen und Prof. Wöhler angegebenen Verfahren, durch Zusammenstellen von käuflichem Bittermandelöl mit starker Kalilauge. Das Gemenge, welches bald halb fest wurde, blieb stehen bis zum September 1844. Zur Reindarstellung des vermeintlichen Benzoins prefste ich es aus, löste es in heifsem Alkohol und bekam beim Erkalten eine voluminöse, leichte, krystallinische, aber nicht glänzende Masse, die offenbar kein Benzoin war. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurde sie nicht weifs, sondern hellgelb oder weifslichgelb. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol und beim Erkalten fast gänzlich wieder herauskrystallisirend. Die Krystalle sind mikroscopisch, glanzlos, leicht, abfärbend; sie schmelzen ohne Zersetzung in ziemlich hoher Temperatur; in stärkerer Hitze werden sie zersetzt und riechen zuerst nach Benzoylwasserstoff, später und bei Gegenwart einer alkalischen Base, nach Benzol. Sie enthalten Stickstoff und liefern mit Salzsäure gekocht, Salmiak und Benzoylwasserstoff. Vitriolöl färbt sich damit sehr schön smaragdgrün. Nach diesem Verhalten gleicht der Körper dem von Zinin*) analysirten, für den er die Formel: $C_{46}\ H_{18}\ N_2\ O_4$ gegeben hat. Der einzige Unterschied besteht darin, dafs Zinin's Körper durch Schmelzen zersetzt wurde; wahrscheinlich wurde

---

*) Diese Annal. Bd. XXXIV S. 186.

er aber zu rasch erhitzt. Auch die Bereitungsweise ist verschieden, sofern Zinin eine alkoholische Kalilösung anwandte und Blausäure zusetzte. Letzteres ist nur dann nöthig, wenn das käufliche Bittermandelöl keine oder wenig Blausäure enthält.

Bei der Analyse erhielt ich nachstehende Zahlen :

0,3604 gaben 0,178 Wasser und 1,0265 Kohlensäure.
0,3715 gaben 0,4799 Platinsalmiak.

Diefs entspricht :

	berechnet **)	At.	Gregory.	gefunden	Zinin.
Kohlenstoff	77,894	46	77,674	78,40	78,28
Wasserstoff	5,080	18	5,174	5,09	5,20
Stickstoff	7,994	2	8,201	7,76	—
Sauerstoff	9,032	4	8,951	8,75	—
	100,000		100,000	100,00	100,00.

Es läfst sich aus diesen Analysen keine andere Formel berechnen. Wie Sie schon angedeutet haben, gleicht dieser Körper dem Benzimid Laurent's, welches aber 4 pC. Sauerstoff mehr enthält und durch Säuren in Ammoniak und Benzoësäure zersetzt wird. Der Körper Zinin's ist, seiner Formel nach, 3 Aeq. Benzoylwasserstoff, worin 2 Aeq. Sauerstoff durch Cyan ersetzt wurden :

$$3\ (C_{14}\ H_6\ O_2) = C_{42}\ H_{18}\ O_6 \text{ und } C_{42}\ H_{18}\ O_6 - O_2$$
$$+ Cy_2 = C_{42}\ H_{18} \left.\begin{matrix} O_4 \\ Cy_2 \end{matrix}\right\} = C_{46}\ H_{18}\ N_2\ O_4.$$

Der Stickstoffgehalt des baier'schen Biers.

In der Sitzung der mathematisch-physikalischen Klasse der Königl. Akademie in München vom 8. März, las Hr. L. A.

**) C = 75 und H = 12,5.

Buchner eine Note über den Stickstoffgehalt des braunen Biers, in welcher er am Eingange folgendes sagt :

»»Es ist bekannt, dafs alle Getreidearten mehr oder weniger reich an Kleber und nahrhaft sind, man weifs ferner, dafs die neuere Chemie diesen Kleber in drei oder vier Bestandtheile zerlegt hat; denn nach Dumas kann man mittelst Wasser Albumin ausziehen, und was kochender Alkohol auflöst, verhält sich wie Caseïn, was sich beim Erkalten ausscheidet, was in der wässrigen geistigen Auflösung nach dem Erkalten aufgelöst bleibt, ist Gliadin, Glutin oder Pflanzenleim genannt worden, endlich was im Wasser und Alkohol unauflöslich zurückbleibt, verhält sich wie Fibrin. Mulder hat gefunden, dafs diese Pflanzenstoffe hinsichtlich ihrer stöchiometrischen Constitution mit unsern Nahrungsmitteln aus dem Thierreich, d. h. mit den *Proteïnverbindungen*, welche wir Eiweifs, Käsestoff oder Faserstoff nennen, übereinstimmen.

Nach diesem Eingang theilt Hr. Buchner die Versuche von Baron v. Gorup mit, welcher aus 782 Milligramm weingeistigem Bierextract 215 Milligramm Platinsalmiak erhielt, diefs entspricht 1,73 pC. Stickstoff in dem weingeistigen Bierextract. Da nun der Kleber nach Mulder nahe an 16 pC. oder eben so viel Stickstoff enthält wie das Proteïn aus Eiweifs und Faserstoff des Ochsenblutes, so berechnet Hr. Buchner aus obigen 1,73 pC. Stickstoff in 100 Gewichtstheilen Bierextract 11,09 Pflanzenproteïn, und es enthält nach ihm eine baierische Maas Bier 1,8 oder nahe 2 Gran Kleber. Hieraus zieht derselbe folgenden Schlufs : »»Wenn also Liebig behauptet hat, mit mathematischer »»Schärfe lasse sich nachweisen, dafs Bier nicht nahrhaft sey, »»so müssen wir diese *mathematische* Schärfe nur als eine »»Hyperbel nehmen, die in einer exacten Wissenschaft, wie die »»Chemie seyn soll, nicht zu billigen ist.««

Obwohl es »»in Baiern als etwas Ausgemachtes und Unbezweifeltes angenommen wird, dafs das braune Bier nahrhaft sey,««

so ist doch selbst nach diesen Versuchen des Hrn. L. A. Buchner diese Nahrhaftigkeit in sehr enge Grenzen eingeschlossen. Angenommen, ein Individuum habe eine so gesegnete Constitution, um täglich 5⅓ baierische Maas braunes Bier zu sich zu nehmen, so hat es hierin in einem Jahre genau die nahrhaften Bestandtheile eines Laibes Brod verzehrt; hätte dieses Individuum eine Messerspitze voll Mehl in 5⅓ Maas Wasser vertheilt zu sich genommen, so würde es denselben mästenden Effekt davon verspürt haben.

Wenn die Resultate und Berechnungen des Hrn. L. A. Buchner als richtig angenommen werden, so verhält sich nämlich die Nahrhaftigkeit von einem Laib Brod von 5 Pfund zu der einer baierischen Maas Bier, wie 1950 zu 1.

Die *vollkommne* Abscheidung aller in der Gerste enthaltenen Blutbestandtheile in der Form von Hefe, ist eine der wichtigsten Aufgaben in der rationellen Bierbereitung, je unvollkommener diefs geschieht, desto schlechter das Bier, desto mehr z. B. ist es zur Säurung geneigt, da nun die Essigsäure die Fähigkeit hat, Hefe bei Luftzutritt aufzulösen, so kann es nicht auffallend seyn, Bier zu finden, welches bei einem gewissen Gehalt von Essigsäure Hefe in aufgelöstem Zustande enthält. Von dieser Hefe her rührt nun ein Theil des in der Analyse des weingeistigen Bierextractes erhaltenen Ammoniaks, ich sage ein Theil, denn dafs in der Gährung überhaupt sich Ammoniaksalze bilden *) dafs die Gerste phosphorsaures Bittererdeammoniak enthält, diefs sind Thatsachen, deren Bekanntschaft hinreicht, um darzuthun, dafs die Nahrhaftigkeit des Biers nicht aus seinem Stickstoffgehalt erschlossen werden kann **).

---

*) Schlofsberger, über die Natur der Hefe, diese Annal. Bd. LI S. 198.

**) Alle in den Pflanzen, in der Gerste z. B. vorkommende Blutbestand-

Ueber die Fettbildung im Thierorganismus.

Der dreijährige Streit über die Frage, ob dem Thierorganismus die Fähigkeit zukomme, Fett zu erzeugen, ist endlich in letzter Instanz zur Entscheidung gekommen. Die beiden Vertheidiger der Ansicht, dafs alles Fett im Thierkörper von den Pflanzen, und zwar als solches stamme, haben sie definitiv aufgegeben. Die Herren Boussingault und Payen sind, ein jeder auf dem ihm eigenen Wege, zu der Ueberzeugung gelangt, dafs ihre bisherige Ansicht verworfen werden mufs.

Nachdem die Herren Dumas und Milne-Edwards sich vergewissert hatten, dafs alle früheren, sowie die neueren Versuche des Hrn. Gundlach in Cassel, über Wachsbildung bei den Bienen, vollkommen richtig waren, nach der Entdeckung der Buttersäure von Pelouze und Gélis als eines Gährungsproductes des Zuckers, und nach den entscheidenden Versuchen über die Mästung der Gänse von Persoz und denen von Playfair über die Milcherzeugurg bei den Kühen, hielt es Hr. Boussingault dennoch für nothwendig, die in ihm noch fortbestehenden Zweifel durch neue, besonders zu diesem Zwecke angestellte Versuche zu beseitigen; in einem Briefe an die Akademie in Paris *) setzt er diese gelehrte Körperschaft in Kenntnifs seiner Resultate. Der Brief lautet wie folgt:

»1) Meine Versuche scheinen festzusetzen, dafs achtmonat»liche Schweine, in gewöhnlicher Mast stehend, weit mehr Fett »enthalten, als sie in der Nahrung empfiengen.

---

theile enthalten Schwefel, der beim Erhitzen mit Kalilauge sich als Schwefelkalium davon trennt. Diese Reaction hätte mit weit gröfserem Rechte als Kriterium über das Vorhandenseyn von Blutbestandtheilen angesehen werden können, wie die Bestimmung des Stickstoffgehaltes. *J. L.*

*) Compt. rend. 16. Juni 1845.

»2) Wenn die Nahrung ausschliefslich aus Kartoffeln be-»steht, so findet sich in diesen Thieren nach sechs Monaten »nicht mehr Fett angehäuft, als dem Fettgehalt der Kartoffeln »entspricht.

»3) Dafs in der Mästung der Schweine weit mehr Fett »assimilirt wird, als sich in dem täglichen Futter befindet.

»4) Dafs Nahrungsmittel, welche für sich nicht die Fähig-»keit haben, in Fett verwandelt zu werden, diese in einem auf-»fallenden Grade erhalten, sowie man ihnen Fett zusetzt, obwohl »das Fett für sich allein Entkräftung nach sich zieht.

»5) Dafs die Fett erzeugenden Rationen, in denen sich »nur Spuren von fertig gebildetem Fett befinden, stets reich an »Blutbestandtheilen sind.

»Ich habe, so fährt Hr. B. fort, Gänse gemästet, und wie »Hr. Persoz zuerst beobachtete, erkannt, dafs das im Leibe »des Thiers erzeugte Fett die Quantität des im Mais enthaltenen »Oels weit übersteigt. In diesem Punkte bestätigen meine Ver-»suche auf das entschiedenste die, welche Hr. Persoz der »Akademie mittheilte, was ich als Mitglied der zur Berichterstat-»tung über seine Arbeit ernannten Commission ganz besonders »hervorzuheben mich gedrungen fühle.

»In zwei Worten kann ich Ihnen sagen, auf welche Weise »ich den raschen Einflufs des Fettes auf das Fettwerden bestä-»tigt habe. Es wurden Enten mit Reis gestopft, der nur einige »Tausendtel fette Substanzen enthält, andere empfingen den »nämlichen Reis mit Zusatz von Butter. Die mit Reis allein »ernährten blieben wie sie waren, die andern Enten, welche »Butter und Reis erhielten, wurden in einigen Tagen zu wahren »Fettkugeln.

»In allen meinen Versuchen habe ich stets die Bildung des »Fleisches die Erzeugung des Fettes begleiten sehen.«

Was diese Resultate des Hrn. Boussingault betrifft, so bemerke ich zuvörderst, dafs man zu einem klareren Verständ-

nifs einiger seiner Sätze die Bekanntmachung seiner Arbeit abwarten mufs, ich verstehe z. B. nicht, wie es ihm möglich war zu bestimmen, dafs Schweine, die sechs Monate mit Kartoffeln gefüttert wurden, nicht mehr Fett in sich anhäuften, als dem Fettgehalt der Kartoffeln entsprach; unter diesem Fettgehalt mufs wohl die wachs- oder harzartige Substanz verstanden seyn, welche Aether aus den Kartoffeln auflöst, sie beträgt $^{3}/_{1000}$ von dem Gewichte der Kartoffeln und ist bestimmbar, aber der ursprüngliche Fettgehalt eines Schweines läfst sich nicht ermitteln. Es ist mir ferner nicht klar, wie in den Enten, die mit Butter und Reis ernährt, zu Fettkugeln wurden, die Fleischbildung mit der Fettablagerung gleichen Schritt halten konnte.

Wenn Jemand sich die Mühe nehmen will, die über den Fettbildungsprocefs vorliegenden Thatsachen aufmerksam zu prüfen, so wird man finden, dafs keines der von Hrn. B. angekündigten Resultate neu ist oder das Allergeringste dem darüber bekannten zusetzt. Indem sich Hr. B. in die Bedingungen versetzte, welche die Fettablagerung und Bildung möglich machen und begünstigen, machte er zu seiner eignen Belehrung die nämlichen Beobachtungen, welche in der Landwirthschaft und von den Aerzten längst in der Praxis erkannt und in Anwendung gekommen waren.

In meinem Aufsatze: »die Thierchemie in ihrem Verhältnifs zur Thierphysiologie,« Heidelberg 1844, habe ich S. 40 *) die

---

*) »Jeden Tag begegnen wir Versuchen ähnlicher Art. Um zu erfahren, »ob der Zucker fähig sey, in dem lebendigen Thierkörper in Fett »übergeführt zu werden, stopft man einem Dutzend Tauben eine »Quantität Zucker ein, die wie Arznei oder wie ein Gift auf sie »wirkt, und wenn sie nach sechs oder zehn Tagen am Hungertode »gestorben sind, so verlangt man seltsamer Weise sie mit Fett an»gefüllt zu finden, und wundert sich in dieser Hoffnung betrogen zu »seyn. Ohne also nur die Bedingungen zu kennen oder nur zu fra»gen, ob dergleichen Bedingungen existiren, fängt man damit an, »alles auszuschliefsen, was die Antwort auf die Frage möglich macht.

falschen Wege, die man eingeschlagen hatte, um die Frage über die Umwandlung des Amylons und des Zuckers in Fett zu entscheiden, hinlänglich beleuchtet, und man kann der Wissenschaft nur Glück wünschen, dafs Hr. Boussingault zuletzt zur Erkenntnifs der allein richtigen Methode gekommen ist.

In den Thieren, in denen sich Fett erzeugen und ablagern soll, mufs die Einnahme an Kohlenstoff (als Repräsentant des Fleisches und Fettes hier genommen) gröfser seyn wie die Ausgabe (z. B. durch den Respirationsprocefs, durch Bewegung und Anstrengung), sie müssen sich in dem normal gesunden Zustand befinden, der ihnen gestattet, die zugeführte Nahrung in ihren Organismus übergehen zu machen; die Nahrung mufs die Blutbestandtheile in reichlicher Menge enthalten, welche zur Aufrechthaltung des gesunden Zustandes und der freien Aeufserung der organischen Thätigkeit gehören, von der die Umwandlung der stickstofffreien Bestandtheile der Nahrung abhängig ist.

Bei einer Diät, welche den Hungertod oder eine fortschreitende Entkräftung nach sich zieht, wird weder Fett assimilirt, noch erzeugt in diesem Fall der Organismus Fett aus Zucker oder Amylon. Das Fett ist im Thierkörper in Zellen eingeschlossen, deren Substanz reicher an Stickstoff ist wie die Blutbestandtheile, und wenn die Nahrung, wie die Kartoffeln, nur so viel von den letzeren enthalten, als das Thier bedarf, um den täglichen Verbrauch und Abgang zu erneuern, so kann davon nichts übrig bleiben, um die zur Aufnahme des Fettes noth-

»Man versetzt die Thiere in den Zustand einer künstlichen Krank»heit, entzieht ihnen alle Nahrung, schliefst alles, was zur Blutbildung »und zur Unterhaltung des Lebensprocesses und damit derjenigen »Thätigkeit gehört, welche die Fettbildung bewirkt, mit der gröfs»ten Sorgfalt aus und glaubt mit diesen elenden und grausamen Ver»suchen beweisen zu können, dafs Zucker, eine stickstofffreie Sub»stanz, nicht fähig sey, in Fett, in eine andere stickstofffreie Sub»stanz verwandelt zu werden.«

wendigen Zellen zu bilden. In meinem Buche, die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur, habe ich S. 137 — 138 angeführt, dafs bei einem überwiegenden Verhältnifs von Amylonreicher Nahrung, von Kartoffeln z. B., die Excremente eine grofse Menge ganz unveränderter Stärkmehlkörnchen enthalten, die man bei einem gröfseren Verhältnifs von Fleisch niemals darin wahrnimmt.

Was den Einflufs des Fettes in der Nahrung auf das Fettwerden betrifft, so ist Niemand und zu keiner Zeit jemals darüber im Zweifel gewesen. Wenn, wie die evidentesten Thatsachen beweisen, in dem Körper bei der Verhungerung das bereits abgelagerte Fett aus den Zellen in die Blutcirculation zurückkehren und in dem Respirationsacte verwendet werden kann, so kann es nicht auffallend seyn, wenn das aus dem Magen durch den Chylus in die Blutcirculation gelangende Fett, das in den Speisen zugeführte Fett also, sich verhält, wie wenn es ein Theil der Körpersubstanz selbst wäre; sind die Bedingungen zu seiner Ablagerung gegeben, so bleibt es im Körper und vergröfsert die Masse des bereits vorhandenen Fettes. Eine kleine Quantität Kochsalz, den Speisen zugesetzt, verhindert diesen Uebergang, es findet sich in diesem Falle in den Faeces wieder.

Der Versuch, den Hr. B. zuletzt beschreibt, ist, wenn man will, in unserer scrophulösen Zeit von den Aerzten schon einige tausendmal mit Leberthran gemacht worden, jeder Arzt weifs davon zu erzählen und wundert sich gar nicht darüber, wenn er sieht, wie bei gewissen Dosen Leberthran seine Kranken ganz genau in den Zustand übergehen, in welchen Hr. B. die mit Reis und Butter gemästeten Enten versetzt hat. Ich bin sogar oft gefragt worden, wie sich, namentlich bei Gichtischen, die medicinischen Wirkungen des Thrans erhalten liefsen, mit Vermeidung der so störenden Fettansammlung.

Die Ansichten über die Fettbildung im Thierkörper kommen übrigens in Gefahr, eine ganz abgeschmackte Richtung zu ge-

winnen, durch eine Interpretation der Resultate des Hrn. B. von Seiten des Hrn. Milne-Edwards, ich will einstweilen im Voraus aufmerksam darauf machen. Hr. M.-E. äufsert sich folgendermafsen : »In unseren (des Hrn. Dumas und M.-E.) Ver»suchen über die Wachserzeugung bei den Bienen, gaben die »Bienen kein Wachs, so lange man sie ausschliefslich nur mit »Zucker und Wasser zu ernähren suchte; allein sie erzeugten »Wachs, nachdem man dem Zucker eine gewisse Quantität Honig »zufügte, der eine gewisse Menge wachsartige Materie enthält. »Die Wachsmenge, welche in diesem Fall die Bienen in ihrer »Nahrung fanden, dem Fettgehalte ihres Körpers zugerechnet, »war nicht hinreichend, um die während der Dauer unsers »Versuches erzeugte Wachsmenge zu erklären, so dafs wir ge»zwungen waren, die Wachsbildung aus Zucker anzuerkennen. »Wir haben nicht darnach gesucht, den Stoff zu isoliren, wel»cher in dieser Umwandlung die Rolle einer Art von Ferment »übernommen hatte; aber wenn man die Ansichten des Hrn. B. »annimmt. so erklären sich diese Verschiedenheiten leicht. Man »sieht übrigens, dafs es bei den Säugethieren sich in Hinsicht »auf Fetterzeugung ganz so verhält, wie bei den Insecten.«

Die in dem Obigen enthaltenen Vorstellungen des Hrn. M.-E. sind eben so unklar wie verworren, nach dem Eingang sollte man glauben, dafs er der Meinung sey, der Wachsgehalt im Honig habe einen Einflufs auf die Wachserzeugung aus Zucker gehabt, aus dem Schlufs seiner Note ergiebt sich jedoch, dafs er einem unbekannten Fermente im Honig eine wachserzeugende Wirkung zuschreibt. Hr. M.-E. spricht zuletzt von Ansichten des Hrn. Boussingault, während derselbe gar keine Ansichten, sondern ganz einfach nur das Resultat seiner Experimente mitgetheilt hat. Am vernünftigsten wäre es wohl gewesen, wenn sich Hr. M.-E. daran erinnert hätte, dafs der Honig die normale Nahrung der Bienen ist, die in dem Zucker desselben nicht blofs die Bedingung der Wachsbildung, sondern

in ihren stickstoffhaltigen Bestandtheilen, welche im Honig niemals fehlen, die Bedingungen ihres Lebens und ihrer Gesundheit enthält.

Dafs übrigens die Bienen aus reinem Zucker, aus Rohrzucker sowohl wie aus Stärkezucker, ohne allen Zusatz von Honig Wachs zu erzeugen vermögen, hierüber haben neuere Versuche des Hrn. Gundlach einen ganz entscheidenden Beweis geliefert. Es ist wahr, diefs ergiebt sich aus der Mittheilung desselben, dafs die Bienen nur im äufsersten Fall des Verhungerns sich an die reine Zuckernahrung gewöhnen, allein obwohl sie dadurch in einen krankhaften Zustand verfallen, gewifs ist, dafs sie Wachs daraus erzeugen, und dieses Wachs hat die nämliche Zusammensetzung wie das gewöhnliche Wachs.

Hr. Brodie, der sich auf meine Veranlassung mit der Analyse dieser beiden Wachssorten beschäftigt hat, wird in einem der nächsten Hefte dieser Zeitschrift seine hierüber angestellte Untersuchung veröffentlichen.

Der andere Hauptgegner der Fetterzeugung im Thierkörper, Hr. Payen, welcher bis dahin sich nur mit der Erfindung von nichts weniger als geistreichen Beweisen für seine Ansicht begnügte, hat, wie sich von seiner gewohnten Oberflächlichkeit nicht anders erwarten liefs, die Resultate des Hrn. Boussingault adoptirt. Alles, was er früher dagegen vorbrachte, existirt jetzt gar nicht mehr, ja er gebärdet sich vor der Akademie, wie wenn er sein Leben lang keine andere Meinung gehabt hätte. Eine Stelle in dem Zusatz, den er zu dem Briefe des Hrn. B. macht, ist aber zu merkwürdig, als dafs ich sie hier übergehen könnte.

»Das Ganze dieser Arbeiten, sagt Hr. Payen, würde be-»weisen im Widerspruch mit der Meinung eines ausländischen »Chemikers, dafs man von der Anwendung der Kartoffeln und »ähnlichen Nahrungsmitteln keine Resultate erwarten kann, welche »denen ähnlich sind, die man so leicht durch die Vermittlung

»der Kleie, des Mais, der Oelkuchen und anderer ölreichen Sub-
»stanzen erhält. So finden sich denn aufs Neue die praktischen
»Ueberlieferungen gerechtfertigt.

»Was die rein wissenschaftliche Frage betrifft, so scheint
»sie klar zu werden, vorzüglich wenn man das Mittel nimmt
»von dem, was die entgegenstehenden Ansichten ausschliefsliches
»hatten, und in dieser Hinsicht haben alle Arbeiten zur defini-
»tiven Lösung beigetragen.«

Von Arbeiten des Hrn. Payen, aufser einer vor neun
Jahren gemachten Analyse des Mais, ist aber hinsichtlich der
Fettbildung nichts bekannt geworden; ich kann mir nicht den-
ken, dafs er seine aus der Luft gegriffenen Ansichten über
die Verwandlung der wachs- und harzartigen Bestandtheile des
Heu's in Kuhbutter, oder der Erzeugung von Milch, von Butter und
Milchzucker in dem Körper einer hungernden Amme, oder der
Verwandlung des Fettes der Bienen in Wachs für Arbeiten an-
sieht; wenn Hr. Payen unter dem oben citirten ausländischen
Chemiker mich gemeint hat, so hat er sich wieder einmal, wie
so oft, des Vergehens schuldig gemacht, zu dem schlecht erzo-
gene Kinder so häufig geneigt sind, die nämliche Sünde die er
beging, als er in meinem Namen die Wallfische und Meer-
schweine unter die Klasse der pflanzenfressenden Thiere ver-
setzte. Ich habe niemals die Kartoffeln als Mästungsmittel em-
pfohlen, noch viel weniger ihre nährenden Eigenschaften mit
denen der Kleie, des Oelkuchens oder des Mais verglichen;
wenn ich von Kartoffeln sprach, so ist es gerade das Gegen-
theil von dem gewesen, was mir Hr. Payen unterlegt, ich
erinnere mich übrigens gelesen zu haben, dafs einer der Collegen
des Hrn. Payen den Kartoffeln eine fleischerzeugende Eigenschaft
zugeschrieben hat. *J. L.*

Druck der C. Lichtenberger'schen Buchdruckerei in Giefsen.

